

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н., Потанина Т.В.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ В ЗОНЕ ОПТИМАЛЬНОГО НАПОЛНЕНИЯ

Фурано-эпоксидные полимерные композиционные материалы (ПКМ) нашли широкое применение в строительной индустрии в качестве полимербетонов, полимеррастворов, полимермастик, защитных антикоррозионных систем поверхности бетонных и стальных изделий и сооружений [1].

Фрактально-синергетический подход к изучению структуры и свойств ПКМ [2,3] позволяет с достаточной степенью точности и достоверности оценить оптимальную зону наполнения полимеров дисперсными наполнителями и спрогнозировать возможный интервал изменений основных прочностных свойств ПКМ.

Представляло интерес исследовать прочностные свойства (разрушающее напряжение при сжатии и растяжении) фурано-эпоксидных полимерных композиционных материалов строительного назначения в зоне оптимальной степени наполнения различными наполнителями в зависимости от размера частиц дисперсной фазы.

В качестве объекта исследования выбран фурано-эпоксидный реакционноспособный олигомер (РСО) с различным массовым содержанием эпоксидного компонента – ФАЭД-20(20), ФАЭД-50(20), структурированный аминифенольным отвердителем марки Агидол АФ-2. Наполнителями (НП) служили кварцевый песок (КП), каолин (КН), периклаз (ПК), карбонат кальция (КК), графит (ГР). Структурирование РСО проводили по режиму: 20 °С – 24 час, 60 °С – 2 час, 80 °С – 5 час. Скорость охлаждения образцов составляла в среднем 1–2 °С/мин.

Определение физико-механических свойств композитов осуществлялось в соответствии со стандартными лабораторными методиками: разрушающее напряжение при растяжении – по ГОСТ 11262-68, разрушающее напряжение при сжатии – по ГОСТ- 4651-78. Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку 5 – 7. Коэффициент вариации полученных значений прочности фурано-эпоксидных композитов составлял в среднем 4–7 %. Удельную поверхность дисперсных наполнителей $S_{y\phi}$ (м²/кг) определяли методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ-2 в соответствии с инструкцией к прибору (фактическая удельная поверхность $S_{y\phi}$), а также оценивали на основании данных ситового анализа по площади поверхности эквивалентных сфер (теоретическая удельная поверхность $S_{y\phi m}$):

$$S_{y\phi} = \frac{K}{\rho} \left(\sum \frac{dW}{d_{\phi c}} \right),$$

где K – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму частиц (для сфер $K = 6$, для призматических частиц – около 12; для пластин – около 18, для тонких чешуек – 18–30); ρ – истинная плотность наполнителя, кг/м³; $d_{\phi c}$ – среднее значение размера частиц (диаметр эквивалентной сферы) соответствующей фракции, м.

В соответствии с ГОСТ 29234.12 для оценки формы частиц наполнителя использовали коэффициент угловатости $K_{y\phi}$, рассчитываемый по формуле;

$$K_{y\phi} = \frac{S_{y\phi\phi}}{S_{y\phi m}}.$$

При выборе оптимальной степени наполнения фурано-эпоксидных материалов исследованными дисперсными системами варьировалось четыре параметра: удельная поверхность ($S_{y\phi}$), объемная доля (ϕ), анизометрия дисперсных частиц и шероховатость (фрактальность) их поверхности.

В табл. 1 приведены расчетно-теоретические и экспериментальные данные удельной поверхности и форма частиц исследованных дисперсных наполнителей.

Таблиця 1 – Удельная поверхность и форма частиц наполнителей

Наполнитель	$S_{y\partial m}$ м ² /кг	$S_{y\partial \phi}$ м ² /кг	$K_{y\partial}$
КП			
– фр. менее 1000 мкм	8,600	22,188	2,58
– фр. менее 630 мкм	9,050	21,267	2,35
– фр. менее 250 мкм	14,912	31,763	2,13
– фр. менее 125 мкм	30,189	63,700	2,11
КП- М (кислоты Льюиса – «сухая» технология)			
– фр. менее 630 мкм	11,335	30,038	2,65
– фр. менее 250 мкм	17,614	34,507	2,47
КН	93,023	294,883	3,17
ПК			
– фр. менее 630 мкм	3,066	12,632	4,12
– фр. менее 250 мкм	8,443	11,804	3,85
КК	44,280	94,316	2,13
ГР	111,187	205,696	1,85

Анализ данных табл. 1 показал, что $S_{y\partial \phi}$ существенно выше (1,85–4,12 раза) геометрической $S_{y\partial m}$. Данный факт обусловлен, по-видимому, наличием еще одного фактора – шероховатости (фрактальности) поверхности, влияющего на величину удельной поверхности наполнителя, кроме диаметра частиц $d_{\partial \phi}$.

Фрактальную размерность поверхности КП d_{sp} оценивали на основании экспериментальных данных (табл. 1) по известной методике [4] в соответствии с соотношением:

$$S_{y\partial \phi} \approx \left(\frac{d_a}{2} \right)^{d_{sp}-3}.$$

Как установлено, d_{sp} находится в диапазоне достаточно низких фрактальных размерностей и равно для КП – 2,13, т.е. поверхность частиц исследованных дисперсных систем не обладает резко выраженным рельефным характером. Корректность данной оценки подтверждается тем фактом, что d_{sp} варьируется в пределах 2,0–2,3, т.е. соответствует как экспериментальным, так и теоретическому интервалу этой размерности для «полуусиливающих» дисперсных наполнителей [4].

В рамках фрактального анализа представляло интерес оценить доступность для адгезионного контакта с фурано-эпоксидной матрицей мест на поверхности частиц КП. С этой целью с учетом размерности евклидова пространства ($d = 3$) и размерности траектории случайного блуждания частиц НП в фурано-эпоксидном РСО ($d = 2$) определяли размерность доступной (неэкранированной) поверхности d_u частиц КП, которая составляла 1,565.

Как видно из табл. 1, геометрическая составляющая $S_{y\partial}$ превалирует над структурной составляющей. Причем в анализируемом диапазоне размера частиц эта тенденция сохраняется на постоянном уровне.

Учитывая изменение плотности упаковки дисперсных частиц от 0,637 (максимальная плотность упаковки случайно распределенных монодисперсных частиц) до 0,87 (для высокополидисперсных систем), в зависимости от начального состояния, удельной поверхности ($S_{y\partial}$), плотности (ρ) НП зона оптимального наполнения фурано-эпоксидных ПКМ составляет:

$$\frac{0,637}{(2,3 \cdot 10^{-7} \cdot S_{y\partial} \cdot \rho + 1)^3} < \varphi < \frac{0,87}{(2,3 \cdot 10^{-7} \cdot S_{y\partial} \cdot \rho + 1)^3}.$$

Интервал оптимальных концентраций исследованных дисперсных наполнителей для систем ФАЭД-20(20) + АФ-2 и ФАЭД-50(20) + АФ-2 приведен в табл. 2.

Фурано-эпоксидные полимеры являются густосетчатыми, пространственноститыми двухфазными системами, состоящими из глобул с высокой плотностью и менее плотной межглобулярной фазой. Введение дисперсного наполнителя в полимер приводит к формированию многоуровневой иерархии элементов структуры полимерного композита, что в значительной мере влияет на комплекс прочностных и эксплуатационных свойств материала.

Физико-механические свойства фурано-эпоксидных композитов на основе ФАЭД-50(20) + АФ-2 приведены в табл. 2–3.

Таблица 2 – Оптимальное содержание дисперсных наполнителей в композитах

НП	Содержание наполнителя (об. д./масс.д.) со средним размером частиц, мкм							
	10		20		50		100	
	min	max	min	max	min	max	min	max
КП	0,43	0,59	0,52	0,71	0,59	0,80	0,61	0,83
	0,63	0,76	0,71	0,85	0,76	0,90	0,78	0,92
КН	0,43	0,59	0,52	0,71	0,59	0,80	0,61	0,83
	0,62	0,76	0,70	0,84	0,75	0,90	0,78	0,92
КК	0,43	0,59	0,52	0,71	0,59	0,80	0,61	0,83
	0,63	0,76	0,71	0,85	0,76	0,90	0,78	0,92
ГР	0,43	0,59	0,52	0,71	0,59	0,80	0,61	0,83
	0,62	0,75	0,70	0,84	0,75	0,90	0,78	0,92

Примечание: числитель – объемная доля наполнителя, знаменатель – массовая доля НП.

Прочность при растяжении композитов σ_r (табл. 3) описывается аналитической зависимостью [2]:

$$\sigma_r = \sigma_{mr} + \frac{C_\sigma \cdot K_\sigma \cdot (1 - 0,79 \cdot \varphi - |1 - 1,59 \cdot \varphi|)}{1 - 0,79 \cdot \varphi} - (1 - 0,79 \cdot \varphi - |1 - 1,59 \cdot \varphi|)^{0,5},$$

где C_σ – коэффициент, учитывающий влияние дисперсности НП на упрочнение ПКМ; находится из соотношения $C_\sigma = 0,8 + S_{y0} \cdot 10^{-3}$; σ_{mr} – прочность при растяжении ненаполненного полимера на основе ФАЭД-50(20), МПа.

Прочность при сжатии фурано-эпоксидного композита σ_c (табл. 4) при φ до 0,67 об. д. равна [2]:

$$\sigma_c = \sigma_{cm} + M_\sigma \cdot \frac{(1 - \varphi - |1 - 2 \cdot \varphi|)}{1 - \varphi} - d \cdot (1 - \varphi - |1 - 2 \cdot \varphi|)^{0,5},$$

а при высоком содержании НП ($\varphi \geq 0,67$) составляет:

$$\sigma_c = \sigma_{cm} + M_\sigma \cdot \frac{(|1 - 2 \cdot \varphi| - 1 + \varphi)}{1 - \varphi}.$$

M_σ, K_σ – параметры, характеризующие упругое напряжение объемного сжатия и растяжения соответственно (для исследованных систем этот параметр принимает значение 50 МПа).

Таблица 3 – Прочность фурано-эпоксидных композитов при растяжении

Наполнитель	Значение параметра при среднем размере частиц НП, мкм			
	10	20	50	100
КП	45,4 (38,7)	54,9 (50,3)	50,6 (47,2)	48,0 (44,2)
	0,51	0,62	0,695	0,72
КН	45,4 (40,5)	54,9 (53,5)	50,6 (45,4)	48,0 (46,5)
	0,51	0,62	0,695	0,72
КК	45,4 (39,1)	54,9 (48,3)	50,6 (43,7)	48,0 (45,3)
	0,51	0,62	0,695	0,72
ГР	45,4 (44,5)	54,9 (55,7)	50,6	48,0
	0,51	0,62	0,695	0,72

Примечание: числитель – разрушающее напряжение при растяжении, МПа; знаменатель – оптимальная степень наполнения, об. доли; в скобках – экспериментальные значения.

Анализ данных, представленных в табл. 2 и 3, показал удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных прочности исследованных фурано-эпоксидных ПКМ. Несовпадение данных (в среднем 7–18 %), по-видимому, обусловлено более широким распределением гранулометрического состава наполнителей в эксперименте по сравнению расчетно-теоретическим анализом, а также влиянием технологических факторов формирования ПКМ (порядок совмещения ингредиентов, интенсивность их смешения и др.), приводящим к появлению структурных дефектов материала (пор, каналов, вакуолей и др.), что, в конечном счете, влияет на прочностные параметры композиционного материала.

Таблиця 4 – Прочність фурано-епоксидних композитів при сжатии

Наполнитель	Значение параметра при среднем размере частиц НП, мкм			
	10	20	50	100
КП	<u>118,9 (114,5)</u>	<u>105,2 (110,8)</u>	<u>116,5 (119,4)</u>	<u>130,2 (135,5)</u>
	0,51	0,62	0,695	0,72
КН	<u>119,0 (113,6)</u>	<u>105,2 (112,3)</u>	<u>116,5 (119,9)</u>	<u>130,2 (130,1)</u>
	0,51	0,62	0,695	0,72
КК	<u>118,8 (115,2)</u>	<u>105,2 (113,5)</u>	<u>116,5 (118,4)</u>	<u>130,2 (125,9)</u>
	0,51	0,62	0,695	0,72
ГР	<u>119,0 (110,5)</u>	<u>105,2 (108,8)</u>	<u>116,5</u>	<u>130,2</u>
	0,51	0,62	0,695	0,72

Примечание: числитель – разрушающее напряжение при сжатии, МПа; знаменатель – оптимальная степень наполнения, об. доли; в скобках – экспериментальные значения.

Степень упрочнения фурано-эпоксидных ПКМ в зоне оптимального наполнения практически не зависит от химической природы и определяется средним размером частиц дисперсной фазы и видом механического нагружения (растяжение или сжатие). Зависимость прочности композитов от степени дисперсности наполнителей носит экстремальный характер (табл. 2, 3) с экстремумом при среднем значении диаметра частиц НП 20 мкм. Для значений прочности при растяжении наблюдается максимум, для прочности при сжатии – незначительный минимум.

С учетом анализа топологической структуры системы максимальное увеличение прочности при растяжении и сжатии в зоне оптимального наполнения имеет место в структуре фурано-эпоксидных ПКМ с взаимопроникающими решетками при реализации полного смешения фаз полимерной матрицы (ФАЭД в межфазном слое в структурно-упорядоченном состоянии и в объеме с меньшей жесткостью и упругостью).

Выполненный перколяционно-топологический анализ фурано-эпоксидных композитов показал, что оптимальное содержание НП и его дисперсности обеспечивает максимальное увеличение прочности растяжения и сжатии исследованных композиционных систем, способных воспринимать нагрузки в широком интервале значений эксплуатационных факторов.

Таким образом, проведенные расчетно-теоретическая оценка и экспериментальные исследования зависимости прочности фурано-эпоксидных композиционных материалов в зависимости от эффективного размера частиц в диапазоне оптимальных концентраций НП позволяет целенаправленно разрабатывать композиты строительного назначения с комплексом высоких физико-механических свойств.

Литература

1. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова.– М.: Стройиздат, 1988.– 312 с.
2. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов.– Липецк: НПО ОРИУС, 1994.– 152 с.
3. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела.– М.: Наука, 1991.– 404 с.
4. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Микитаев А.К. Фрактальная размерность поверхности агрегатов частиц наполнителя и пластичность композитов на основе полиэтилена // Фізико-хімічна механіка матеріалів.– 2002.– №3= С. 116–118.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М., Потанина Т.В.

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ В ЗОНІ ОПТИМАЛЬНОГО НАПОВНЕННЯ

Визначено оптимальний діапазон концентрацій дисперсного наповнювача різного фракційного складу у фурано-епоксидних композитах. Вивчені міцність при розязі та стиску композитів в зоні оптимального наповнення.

Rassokha A.N., Cherkashyna A.N., Potanina T.V.

PHYSIC-MECHANICAL PROPERTIES FURAN EPOXY COMPOSITE IN OPTIMAL FILLING ZONE

Optimal range of disperse filler concentration with different fractional composition for furan epoxy composite is defined. Tension and compression strength for composite in optimal filling zone are studied.