

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н., Храмова Т.И.

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ НА СВОЙСТВА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Химическая природа и структура межфазного слоя (МФС) в полимерных композиционных материалах (ПКМ) оказывает существенное влияние на комплекс деформационно-прочностных, технологических и эксплуатационных свойств композитов, используемых в различных областях техники и народного хозяйства [1,2].

Представляло интерес исследовать влияние химической природы МФС в композиционном материале, отличного от полимерной матрицы, на свойства ПКМ, а также оценить структурно-геометрические параметры композита с учетом граничных областей полимерного связующего.

В качестве связующего ПКМ выбран фурано-эпоксидный полимер на основе реакционноспособного олигомера ФАЭД-50(20), отвержденного аминифенольным структурирующим агентом марки Агидол АФ-2 (режим обработки: 20 °С – 24 ч; 60 °С – 2 ч; 80 °С – 4 ч.). Наполнителем (НП) служил кварцевый песок (КП) фракции менее 0,63 мм. Модификаторами поверхности КП выбраны высокомолекулярные соединения из ряда полиацеталей: поливинилбутираль (ПВБ); поливинилбутиральфурфураль (ПВБФ); поливинилформаль (ПВФ); поливинилформальэтилаль (ПВФЭ); поливинилэтилаль (ПВЭ); поливинилкеталь (ПВК), нанесенные на поверхность частиц наполнителя в процессе совместного помола КП и полиацетала в шаровой мельнице в течение 3 ч при температуре 20 °С.

Деформационно-прочностные и сорбционные свойства фурано-эпоксидных ПКМ (разрушающее напряжение при изгибе  $\sigma_u$ , сжатии  $\sigma_c$ , ударная вязкость  $a$ , относительная деформация сжатия при разрушении  $\epsilon$ , угол прогиба  $\varphi$ , водопоглощение за 24 ч, коэффициенты диффузии, сорбции, проницаемости) определяли по стандартным лабораторным методикам. Коэффициент однородности  $K_o$  оценивали по результатам статистического анализа испытаний образцов на изгиб (нормальный закон распределения).

На основании анализа литературных данных [2–7] и собственных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований при формировании МФС в фурано-эпоксидных композитах следует выделить следующие факторы, определяющие структуру связующего в граничных областях композиционной системы:

– геометрический (энтропийный), обуславливающий ограничение сегментальной и групповой подвижности цепей макромолекул связующего, что приводит к снижению плотности упаковки. В разной степени проявляется в широком температурном диапазоне;

– адсорбционный (энергетический), зависящий от химической природы наполнителя, в том числе его поверхности – поверхностной энергии, определяющей прочность адгезионного контакта между наполнителем и матрицей. Проявляется преимущественно до температуры стеклования; вследствие ориентации цепей макромолекул в МФС плотность связующего на границе раздела фаз несколько увеличивается;

– химический, оказывающий влияние на характер, скорость и направленность процессов структурирования фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера в тонких адсорбционных слоях, что приводит к изменению степени конверсии олигомера, вызывает снижение температуры стеклования и др. В значительной мере проявляется в области высоких степеней наполнения.

Сочетание данных факторов приводит к формированию МФС в фурано-эпоксидных композитах со значительной структурной градиентной неоднородностью (рис. 1).

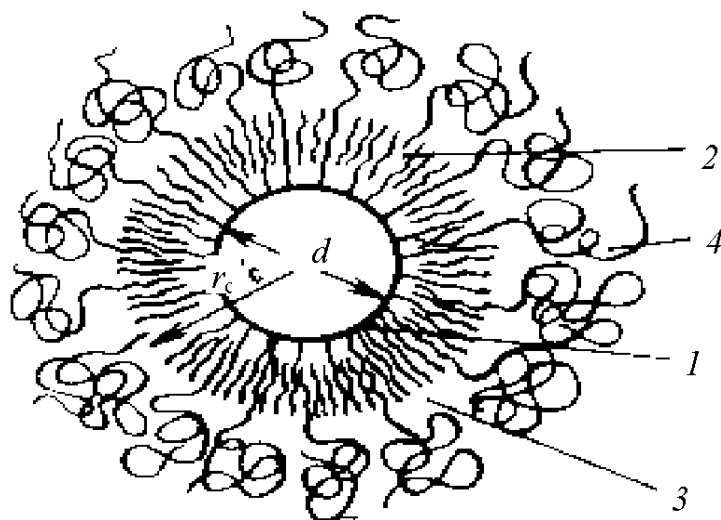


Рисунок 1 – Модель структуры граничного слоя фурано-эпоксидного полимера у поверхности частиц наполнителя в композиционном материале  
 1 – адсорбционный слой полимера; 2 – ориентированный слой матрицы;  
 3 – переходной (со структурными дефектами) слой полимера; 4 – связующее в объемной фазе;  
 $d$  – диаметр частицы наполнителя;  $r_c$  – радиус ближней корреляции

Граничный слой у поверхности частицы наполнителя в данной модели выступает в качестве элементарной квазичастицы новой фазы полимерного связующего – фэйзона полимерной матрицы, характеризующийся ориентационно-упорядоченной структурированностью и повышенной прочностью [2,7].

В табл. 1 представлены некоторые физико-механические свойства фурано-эпоксидных композитов, содержащих исходный и модифицированный полиацетальми наполнитель (КП).

Анализ полученных экспериментальных данных (табл.1) позволяет сделать вывод о существенном влиянии природы МФС слоя на комплекс деформационно-прочностных свойств фурано-эпоксидных композиционных материалов. При этом на 7–22 % увеличивается прочность при изгибе, 5–13 % разрушающее напряжение при сжатии, несколько повышается стойкость к воздействию ударных нагрузок, эластичность (угол прогиба) и материал становится структурно более однородным (увеличивается  $K_o$ ).

Обработка поверхности наполнителя полиацетальми приводит к повышению стойкости фурано-эпоксидных композитов к воздействию эксплуатационных сред, в частности влаги. При этом влагопоглощение за 24 ч. в среднем снижается на 12–25 %, а коэффициенты диффузии, сорбции и проницаемости – на 8–13 %.

Таблица 1 – Деформационно-прочностные свойства фурано-эпоксидных композитов

Модификатор	$\sigma_u$ , МПа	$\sigma_c$ , МПа	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\varphi$ , град	$K_o$
–	<u>80</u>	<u>105</u>	<u>3,5</u>	<u>0,55</u>	<u>10,5</u>	<u>0,69</u>
	89	112	2,1	0,33	8,5	0,52
ПВБ	<u>93</u>	<u>115</u>	<u>4,0</u>	<u>0,59</u>	<u>12,3</u>	<u>0,78</u>
	97	120	3,2	0,35	10,0	0,60
ПВБФ	<u>98</u>	<u>119</u>	<u>4,5</u>	<u>0,61</u>	<u>12,5</u>	<u>0,81</u>
	102	125	4,0	0,38	10,0	0,65
ПВФ	<u>88</u>	<u>110</u>	<u>4,0</u>	<u>0,59</u>	<u>11,5</u>	<u>0,76</u>
	95	117	3,5	0,35	9,5	0,62
ПВФЭ	<u>90</u>	<u>110</u>	<u>4,0</u>	<u>0,60</u>	<u>11,0</u>	<u>0,74</u>
	95	115	3,3	0,33	9,0	0,59
ПВЭ	<u>89</u>	<u>109</u>	<u>3,9</u>	<u>0,58</u>	<u>11,3</u>	<u>0,75</u>
	94	115	2,8	0,34	9,5	0,61
ПВК	<u>86</u>	<u>108</u>	<u>3,9</u>	<u>0,58</u>	<u>11,0</u>	<u>0,73</u>
	90	113	3,0	0,35	9,3	0,58

Примечание: содержание КП – числитель – 36 масс.%; знаменатель – 75 масс. %.

Химическая природа модификатора также влияет на анализируемые свойства композитов. Максимальный положительный эффект достигается в случае использования ПВБФ и ПВБ.

В рамках перколяционного подхода [2] при анализе структуры фурано-эпоксидных композитов с моно- и полидисперсными наполнителями (рис. 2) целесообразно оценить при известном диаметре  $d_o$  (фракция 1) структурно-геометрические параметры композиционной системы: средний диаметр сфер  $d_t$  с учетом фейзонных слоев (при протекании по перекрывающимся сферам); средний оптимальный размер фейзонного слоя  $h_i$ , необходимый для образования первичного кластера (табл. 2–3).

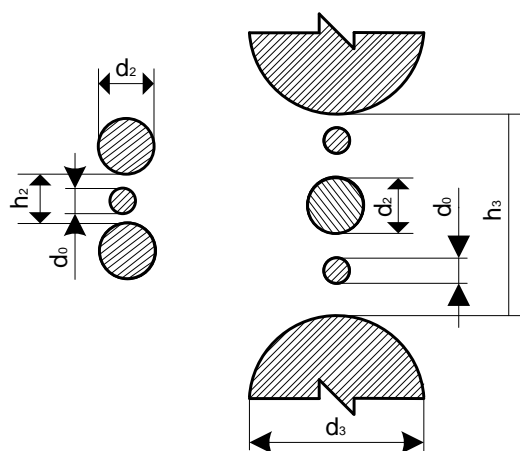


Рисунок 2 – Модель расположения частиц наполнителя с дискретной granulometрией в структуре фурано-эпоксидных композитов ( $d_2$  – фракция 2,  $d_3$  – фракция 3)

Таблица 2 – Структурно-геометрические параметры композитов для монофракции наполнителя

Параметр	Значение параметра при диаметре частиц $d_o$ , мкм							
	1	10	20	50	100	200	500	1000
$d_t$ , мкм	1,28	12,8	25,6	64,0	128,0	256,0	640	2560
$h_i$ , мкм	0,14	1,4	2,8	7,0	14,0	28,0	70	140

Таблица 3 – Структурно-геометрические параметры композитов для трехфракционного НП

Параметр	Значение параметра для фракции		
	1	2	3
$d_i$ , мкм	<u>5</u>	<u>46</u>	<u>420</u>
	25	228	2006
$d_t$ , мкм	<u>6,4</u>	<u>58,9</u>	<u>537,6</u>
	32,0	291,8	2560
$h_i$ , мкм	<u>0,7</u>	<u>6,4</u>	<u>58,8</u>
	3,5	32,0	280,8

Как видно из представленных данных (табл. 2,3), структуру граничных слоев фурано-эпоксидного связующего в композите, а следовательно, и свойства системы в целом, можно целенаправленно регулировать, варьируя гранулометрический состав дисперсной фазы (кварцевого песка), создавая рациональную структуру композиционного материала с комплексом высоких функциональных свойств.

Таким образом, проведенные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования структуры и свойств фурано-эпоксидных композитов с модифицированным полиацетальями кварцевым песком, позволяют при разработке композиционных систем получать материалы с заданным уровнем прочностных и эксплуатационных свойств.

#### Литература

1. Корнеев А.Д., Потапов Ю.Б., Соломатов В.И. Эпоксидные полимербетоны.– Липецк: ЛГТУ, 2001.– 181 с.
2. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова.– М.: Стройиздат, 1988.– 312 с.
3. Лукошюте И., Левинскас Р., Квикликс А. Образование переходного слоя на наполнителях полимерных композитов // Механика композитных материалов.– 2006.– Т. 42.– № 5.– С. 693–700.
4. Хозин В.Г., Ивашенко Ю.Г., Соломатов В.И. Формирование и роль граничных слоев связующих в полимербетонах // Известия ВУЗов. Строительство.– 1995.– № 10.– С. 47–59.
5. Стухляк П.Д., Митник М.М., Орлов В.О. Вплив граничних прошарків на властивості композитних полімерних матеріалів (огляд) // Фізико-хімічна механіка матеріалів.– 2001.0 № 1.– С. 69–75.

6. Кулезнев В.Н., Мархасин И.Л., Кондрашов О.Ф. и др. Образование граничного слоя фурфуролацетоновым мономером на твердой поверхности // Коллоидный журнал –1980.– Т. XLII.– № 1.– С. 49–53.

7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров.– Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004.– 446 с.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М., Храмова Т.І.

### **ВПЛИВ ПРИРОДИ МЕЖФАЗНОГО ШАРУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

У роботі проведені експериментальні й розрахунково-теоретичні дослідження структури й властивостей фурано-епоксидних композитів з модифікованим поліацеталами кварцовим піском. Результати досліджень дозволяють при розробці композиційних систем одержувати матеріали із заданим рівнем прочностних та експлуатаційних властивостей.

Rassokha A.N., Cherkashyna A.N., Chramova T.I.

### **EFFECT OF THE INTERFACIAL LAYER NATURE ON THE FURAN-EPOXY COMPOSITE PROPERTIES**

Effect of the interfacial layer nature on structure and strength properties of the furan-epoxy composites is investigated.