

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 (PCO) с различным массовым содержанием эпоксидного компонента – ФАЭД-20(20), ФАЭД-50(20),- структурированный аминафенольным отвердителем марки Агидол АФ-2. Наполнителями (НП) служили кварцевый песок (КП), каолин (КН), периклаз (ПК), карбонат кальция (КК), графит (ГР). Структурирование PCO 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  $S_{y\phi}$  (м<sup>2</sup>/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  $S_{y\phi m}$ ):

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

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);  $\rho$  – истинная плотность наполнителя, кг/м<sup>3</sup>;  $d_{zc}$  – среднее значение размера частиц (диаметр эквивалентной сферы) соответствующей фракции, м.

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

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

При выборе оптимальной степени наполнения фурано-эпоксидных материалов исследованными дисперсными системами варьировалось четыре параметра: удельная поверхность ( $S_{y\phi}$ ), объемная доля ( $\phi$ ), 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	$S_{ydm}$ , м <sup>2</sup> /кг	$S_{ydf}$ , м <sup>2</sup> /кг	$K_{ye}$
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  $S_{ydf}$  существенно выше (1,85–4,12 раза) геометрической  $S_{ydm}$ . Данный факт обусловлен, по-видимому, наличием еще одного фактора – шероховатости (фрактальности) поверхности, влияющего на величину удельной поверхности наполнителя, кроме диаметра частиц  $d_{эф}$ .

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

$$S_{ydf} \approx \left( \frac{d_a}{2} \right)^{d_{sp}-3}$$

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 евклидового 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  $S_{ydf}$  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 ( $S_{ydf}$ ), плотности ( $\rho$ ) НП зона оптимального наполнения фурано-эпоксидных ПКМ составляет:

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

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, пространственноразветвленными 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	<u>0.43</u>	<u>0.59</u>	<u>0.52</u>	<u>0.71</u>	<u>0.59</u>	<u>0.80</u>	<u>0.61</u>	<u>0.83</u>
	0,63	0,76	0,71	0,85	0,76	0,90	0,78	0,92
КН	<u>0.43</u>	<u>0.59</u>	<u>0.52</u>	<u>0.71</u>	<u>0.59</u>	<u>0.80</u>	<u>0.61</u>	<u>0.83</u>
	0,62	0,76	0,70	0,84	0,75	0,90	0,78	0,92
КК	<u>0.43</u>	<u>0.59</u>	<u>0.52</u>	<u>0.71</u>	<u>0.59</u>	<u>0.80</u>	<u>0.61</u>	<u>0.83</u>
	0,63	0,76	0,71	0,85	0,76	0,90	0,78	0,92
ГР	<u>0.43</u>	<u>0.59</u>	<u>0.52</u>	<u>0.71</u>	<u>0.59</u>	<u>0.80</u>	<u>0.61</u>	<u>0.83</u>
	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  $\sigma_r$  (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  $C_\sigma$  – коэффициент, учитывающий влияние дисперсности НП на упрочнение ПКМ; находится из соотношения  $C_\sigma = 0,8 + S_{y0} \cdot 10^{-3}$ ;  $\sigma_{mr}$  – прочность при растяжении ненаполненного полимера на основе ФАЭД-50(20), МПа.

Прочность при сжатии фурано-эпоксидного композита  $\sigma_c$  (табл. 4) при  $\varphi$  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:

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

$M_\sigma, K_\sigma$  – 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	<u>45,4 (38,7)</u>	<u>54,9 (50,3)</u>	<u>50,6 (47,2)</u>	<u>48,0 (44,2)</u>
	0,51	0,62	0,695	0,72
КН	<u>45,4 (40,5)</u>	<u>54,9 (53,5)</u>	<u>50,6 (45,4)</u>	<u>48,0 (46,5)</u>
	0,51	0,62	0,695	0,72
КК	<u>45,4 (39,1)</u>	<u>54,9 (48,3)</u>	<u>50,6 (43,7)</u>	<u>48,0 (45,3)</u>
	0,51	0,62	0,695	0,72
ГР	<u>45,4 (44,5)</u>	<u>54,9 (55,7)</u>	<u>50,6</u>	<u>48,0</u>
	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> 0,51	<u>105,2 (110,8)</u> 0,62	<u>116,5 (119,4)</u> 0,695	<u>130,2 (135,5)</u> 0,72
КН	<u>119,0 (113,6)</u> 0,51	<u>105,2 (112,3)</u> 0,62	<u>116,5 (119,9)</u> 0,695	<u>130,2 (130,1)</u> 0,72
КК	<u>118,8 (115,2)</u> 0,51	<u>105,2 (113,5)</u> 0,62	<u>116,5 (118,4)</u> 0,695	<u>130,2 (125,9)</u> 0,72
ГР	<u>119,0 (110,5)</u> 0,51	<u>105,2 (108,8)</u> 0,62	<u>116,5</u> 0,695	<u>130,2</u> 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.