

УДК 678.5

Рассоха. А.Н., Черкашина А.Н.

### СТРУКТУРА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ: ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПОДХОД

Фурано-эпоксидные материалы находят широкое использование в строительной индустрии. Применение этих материалов в промышленном и других отраслях строительства обусловлено структурными особенностями фурано-эпоксидных полимеров: практическим отсутствием летучих компонентов при структурировании, способностью отверждаться в широком температурном интервале в слоях любой толщины, умеренной усадкой, удовлетворительными значениями механической и адгезионной прочности, высокой стойкостью к действию химически и физически агрессивных сред и температурного фактора, атмосферостойкостью, хорошей совместимостью с другими полимерами и способностью формировать с наполнителями (нуль-, одно-, дву- и трехмерными) композиционные системы с комплексом высоких прочностных, технологических и эксплуатационных свойств.

Представляло интерес оценить структурные особенности фурано-эпоксидного композита на основе реакционноспособного олигомера ФАЭД-50(20), структурированного аминифенольным отвердителем Агидол АФ-2, в широком диапазоне концентраций дисперсного наполнителя – кварцевого песка (КП).

Использовались постулаты теории перколяции [1], в результате чего представилась возможность проанализировать критические явления в топологически неоднородных системах с неупорядоченными элементами и оценить внутреннюю связь между физическими, механическими и геометрическими (структурными) параметрами неупорядоченных систем, которыми являются фурано-эпоксидные композиты. Перколяционный анализ структуры композитов осуществлялся в соответствии с теорией протекания по касающимся сферам в рамках подходов, разработанных Бобрышевым А.Н, Жариным Д.Е. и др. (рис. 1) [2–8].

Анализ проводился для мелкодисперсной фракции наполнителя менее 630 мкм (среднеэффективный диаметр частиц  $D = 120$  мкм), форма частиц – почти сферическая.

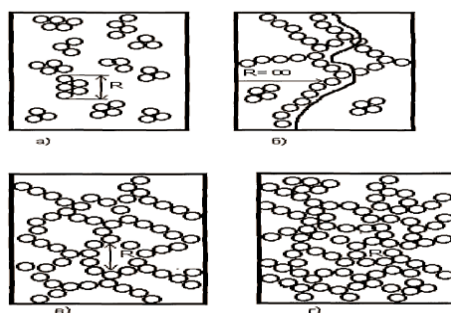


Рисунок 1 – Модель формирования бесконечного перколяционного кластера (БПК) по касающимся сферам из частиц КП при увеличении концентрации наполнителя в композите:  
а) – г) стадии формирования кластера;  $R$  – радиус ближней корреляции кластера, равный среднему размеру ячеек каркаса

Фрактальное поведение системы (структуры BPK) характерно в масштабах, близких к длине корреляции  $\xi$ . На больших масштабах система нефрактальна и практически однородна.

Оценка фрактальной размерности структуры дисперсно-наполненных фурано-эпоксидных композитов  $d_f$  с различным содержанием КП ( $\varphi$ ) может быть проведена по соотношению [5]  $d_f = (d-1)(1+\mu)$  при известном значении коэффициента Пуассона  $\mu$ , определяемого для исследованных систем по общепринятой методике [7].

Для наполненных фурано-эпоксидных покрытий (толщиной менее 500 мкм) структура перколяционного кластера условно может быть принята двумерной ( $d = 2$ ), для объемных образцов (изделий, конструкций) – трехмерной с  $d = 3$ .

Термодинамические критические показатели (индексы) бесконечного перколяционного кластера в дисперсно-наполненных фурано-эпоксидных материалах связаны между собой обычным соотношением подобия [4]:

$$\alpha = 2 - d\nu = 2 - 2\beta - \gamma; \delta = \frac{\gamma}{\beta} + 1; \eta = 2 - \frac{\gamma}{\nu}; d\nu = 2\beta + \gamma; \Delta = d\nu - \beta.$$

Основными термодинамическими критическими показателями, характеризующими структурные особенности фурано-эпоксидных дисперсно-наполненных композитов, являются следующие индексы:  $\beta, \nu, \gamma, t$ , оцениваемые исходя из следующих зависимостей [3]:

$$\beta = \frac{1}{d_f}; \nu = \frac{2}{d_f}; \gamma = \frac{3}{d_f}; t = \frac{4}{d_f}.$$

Показатель  $\Delta$  определяет наибольший размер конечных кластеров [4]:  $\Delta = d\nu - \beta$ .

Анализ данных, представленных в табл. 1, свидетельствует о монотонном характере изменения основных термодинамических индексов ( $\alpha, \beta, \gamma, \nu$ ) характеризующих топологическую структуру разработанных фурано-эпоксидных композитов. Остальные индексы, полученные из скейлингового соотношения имеют фиксированное значение.

Как правило, выделяют [8] четыре основных типа структурных элементов перколяционного кластера, характеризующихся определенными универсальными критическими индексами: цепочка из частиц кварцевого песка, объединенных между собой упороченными пленочными прослойками полимера (индекс  $\beta$ ); ячейка, образованная цепочными элементами (индекс  $\nu$ ); структурный каркас, сформированный из цепочных и ячеистых элементов (индекс  $t$ ); структурный каркас, сформированный в основном из ячеистых элементов (индекс  $\gamma$  характеризует тупиковые ветви бесконечного перколяционного кластера).

Параметр  $S$  характеризует свойства перколяционного кластера в самоподобном режиме и описывает скорость роста сопротивления фрактала с увеличением его пространственного масштаба [3]. Скелет бесконечного перколяционного кластера фрактальной структуры в фурано-эпоксидных композитах характеризуется фрактальной размерностью  $d_b$  с учетом критического индекса  $\beta_b$ , описывающего мощность скелета кластера (для  $d = 2$  индекс  $\beta_b = 1,67$  и для  $d = 3$  -  $\beta_b = 1,68$ , т.е. практически одинаков). Величина аномальной диффузии  $\Theta$  позволяет при анализе сорбционных свойств композита косвенным образом учитывать влияние масштаба на коэффициент диффузии эксплуатационных сред. Характеристика других анализируемых параметров (размерность блужданий  $d_w$ , внутренняя размерность блужданий  $d_w$ , спектральная размер-

ность  $d_s$ , размерность внешней границы БПК  $d_h$ , «геодезическая» размерность  $d_k$  и др.) приведены в известных литературных источниках [4,5].

Таблица 1 – Термодинамические критические показатели фурано-эпоксидных композитов

$\varphi$ , об. доли	$\mu$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\nu$	$t$	$\delta$	$\eta$	$\Delta$
0,1	0,288	$\frac{0,448}{-0,298}$	0,388	1,164	0,776	1,552	4	0,5	$\frac{1,164}{1,910}$
0,2	0,276	$\frac{0,432}{-0,352}$	0,392	1,176	0,784	1,568	4	0,5	$\frac{1,176}{1,960}$
0,3	0,264	$\frac{0,416}{-0,376}$	0,396	1,188	0,792	1,584	4	0,5	$\frac{1,188}{1,980}$
0,4	0,252	$\frac{0,404}{-0,394}$	0,399	1,197	0,798	1,596	4	0,5	$\frac{1,197}{1,995}$
0,5	0,240	$\frac{0,388}{-0,418}$	0,403	1,209	0,806	1,612	4	0,5	$\frac{1,209}{2,015}$
0,6	0,228	$\frac{0,372}{-0,442}$	0,407	1,221	0,814	1,628	4	0,5	$\frac{1,221}{2,035}$
0,7	0,216	$\frac{0,356}{-0,466}$	0,411	1,233	0,822	1,644	4	0,5	$\frac{1,353}{2,055}$
0,8	0,204	$\frac{0,340}{-0,490}$	0,415	1,245	0,830	1,660	4	0,5	$\frac{1,245}{2,075}$
0,9	0,192	$\frac{0,324}{-0,514}$	0,419	1,257	0,838	1,676	4	0,5	$\frac{1,257}{2,095}$

Примечание: числитель – параметры для плоского перколяционного кластера (покрытие), знаменатель – для объемных образцов.

Оценка анализируемых параметров для исследованных фурано-эпоксидных композитов (табл. 2) проводилась с учетом следующих соотношений [4]:

$$\Theta = \frac{t - \beta}{\nu}; S = \frac{t}{\nu} + d - 2; d_b = d - \frac{\beta_b}{\nu}; d_w = \frac{d_f}{2 + \Theta}; d_w = 2 + \Theta; \xi = d_w - d_f; d_s = \frac{2d_f}{d_w};$$

$$d_h = 1 + \frac{1}{\nu}; d_k = \frac{d_f}{d_c} \text{ (для } d = 2 \text{ } d_c = 1,72); \psi = (d_k - 1)\nu; Z = \left(\frac{T}{\nu}\right) + d - 2$$

(для однородных фрактальных кластеров  $T = t$ );  $\xi' = \frac{\xi}{\nu}$ .

Как видно из приведенных данных (табл. 1 и табл. 2) с увеличением степени наполнения  $\varphi$  кварцевым песком фурано-эпоксидного полимера фрактальная размерность структуры дисперсно-наполненного композита  $d_f$  снижается с 2,576 до 2,384, т.е. на 7,45 %. При этом в области концентраций КП 0,35–0,8 об. дол. формирование фрактального кластера в трехмерном пространстве приближается к модели сборки по механизму «случайное блуждание, присоединение частица – кластер» [8].

Упругие свойства (модуль упругости Юнга) полимерных композитов главным образом зависят от характера жесткости структурного каркаса, сформированного частицами дисперсного наполнителя (кварцевого песка), т.е. в первом приближении могут быть охарактеризованы термодинамическим индексом  $t$ . С увеличением степени наполнения в фурано-эпоксидном композите (с 0,1 до 0,9 об. дол.) формируется более плотный каркас бесконечного перколяционного кластера и в среднем на 8 % возрастает

индекс  $t$ . Модуль упругости Юнга разработанных фурано-эпоксидных композитов при этом возрастает в среднем в 6 раз и достигает значения порядка 45000 МПа.

Таблица 2 – Некоторые параметры фрактальной размерности перколяционного кластера

$\varphi$ , об. доли	$d_f$	$\Theta$	$S$	$d_b^*$	$d_w$	$\xi$	$d_w'$	$d_s$	$d_h$	$d_k^{**}$	$\psi$	$Z$	$\xi'$
0,1	2,576	1,5	$\frac{2}{3}$	0,84	0,74	0,92	3,5	0,37	2,29	1,50	0,39	$\frac{2}{3}$	1,19
0,2	2,552	1,5	$\frac{2}{3}$	0,86	0,73	0,95	3,5	0,36	2,27	1,48	0,38	$\frac{2}{3}$	1,21
0,3	2,528	1,5	$\frac{2}{3}$	0,88	0,72	0,97	3,5	0,36	2,26	1,47	0,37	$\frac{2}{3}$	1,24
0,4	2,504	1,5	$\frac{2}{3}$	0,89	0,71	1,00	3,5	0,35	2,25	1,46	0,37	$\frac{2}{3}$	1,25
0,5	2,48	1,5	$\frac{2}{3}$	0,92	0,71	1,02	3,5	0,35	2,24	1,44	0,35	$\frac{2}{3}$	1,26
0,6	2,456	1,5	$\frac{2}{3}$	0,94	0,70	1,04	3,5	0,36	2,23	1,43	0,35	$\frac{2}{3}$	1,28
0,7	2,432	1,5	$\frac{2}{3}$	0,96	0,69	1,07	3,5	0,34	2,22	1,41	0,34	$\frac{2}{3}$	1,30
0,8	2,408	1,5	$\frac{2}{3}$	0,98	0,69	1,09	3,5	0,34	2,20	1,40	0,33	$\frac{2}{3}$	1,31
0,9	2,384	1,5	$\frac{2}{3}$	0,99	0,68	1,12	3,5	0,34	2,19	1,39	0,33	$\frac{2}{3}$	1,31

*Примечание:* числитель – параметры для плоского БПК (покрытие), знаменатель – для объемных образцов; \* и \*\* – для трехмерного и двумерного БПК соответственно.

Механические свойства фурано-эпоксидных композитных материалов (главным образом, разрушающее напряжение при статическом изгибе  $\sigma_u$ ) практически не зависят от общего количества структурных элементов бесконечного перколяционного кластера, образующих как жесткий каркас, так и свободно свисающих в центре, по бокам каркаса и пересекающих образующую поверхность разрушения. При этом учитывается термодинамический индекс  $\nu$ , отвечающий за все элементы, входящих в структуру БПК. С ростом степени наполнения фурано-эпоксидного материала кварцевым песком в диапазоне исследованных концентраций наполнителя индекс  $\nu$  увеличивается также в среднем на 8 %, а прочность при изгибе  $\sigma_u$  зависит от содержания дисперсной фазы с оптимальной (максимальное значение) величиной  $\sigma_u = 82$  МПа при  $\varphi \approx 60$  об. %, т.е зависимость прочности от концентрации КП носит четко выраженный мономодальный экстремальный характер.

Эксплуатационные свойства разработанных фурано-эпоксидных полимерных композитов (в частности, стойкость к действию физически и химически агрессивных сред – вода, водные растворы солей, кислот, оснований различной концентрации) в области высоких степеней наполнения  $\varphi$  (более 0,7 об. дол.), главным образом зависят от ячеистой структуры БПК, которые могут быть охарактеризованы термодинамическими индексами  $\gamma, \beta$  и показателем аномальной диффузии  $\Theta$ , а в области малых и средних значений  $\varphi$  (менее 0,7 об. дол.), как правило, только параметрами  $\gamma$  и  $\Theta$ . При этом термодинамические индексы  $\gamma, \beta$  с ростом концентрации КП увеличиваются на 7,4 %, а показатель аномальной диффузии в исследуемой области стабилен и равен  $\Theta = 1,5$ .

На основі аналізу структури досліджуваних фурано-епоксидних композитів представляється можливим оцінити мінімальний розмір елементів нескінченного перколяційного кластера, всередині якого густина частинок кварцевого піску при будь-якому їх взаємному розташуванні залишається практично постійною. Таким структурним елементом можна умовно представити в вигляді сфери діаметром  $D_1$ , складеної з двох і більше частинок дисперсного наповнювача, контактуючих між собою або непрямою, або через тонкий (фейзонний) шар фурано-епоксидної матриці (рис. 2) [8].

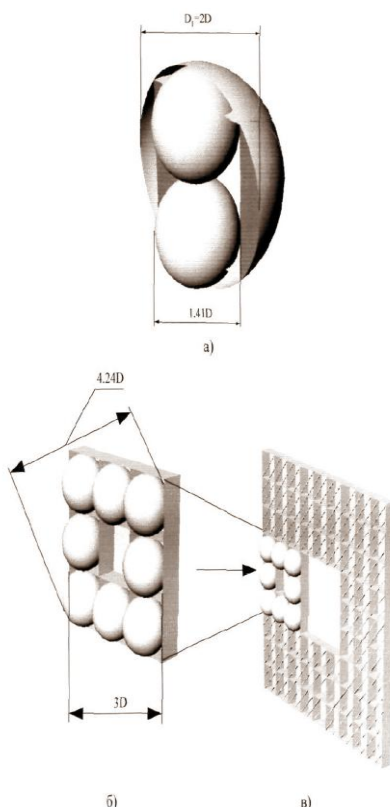


Рисунок 2 – Фрагменти фрактальних елементів нескінченного перколяційного кластера:  
а) – б) різні рівні структурної організації кластера (плоский елемент)

З урахуванням середнефактивного діаметра частинок  $D_1$  аналізованого наповнювача (120 мкм) мінімальний розмір ячеек нескінченного перколяційного кластера в фурано-епоксидних композитах в середньому для двохчастинних елементів становить 240 мкм, а для трьохчастинних – приблизно 509 мкм. В реальних поліфракційних дисперсних системах картина суттєво ускладнюється. Збільшуючи кількість елементів структури, можна формувати більш крупні фрактальні фрагменти БПК в фурано-епоксидних композитах з досліджуваним дисперсним наповнювачем. На даному підході оснований принцип автосхоплюваності, що дозволяє з достаточною ступенню точності і достовірності оцінити характер і направленість процесів при формуванні нескінченного перколяційного кластера з частинок кварцевого піску, що має фрактальність на різних рівнях структурної ієрархії.

Таким чином, проведене в межах фрактально-перколяційного аналізу дослідження структури розроблених фурано-епоксидних полімерних систем, що містять дисперсний кварцевий пісок, дозволяє розробляти композитні матеріали с

рациональной структурой и рекомендуемые для использования в строительной индустрии в качестве защитных и конструкционных материалов, эксплуатируемых при постоянном воздействии термических и механических факторов.

#### Литература

1. Челидзе Т.Л. Методы теории протекания в механике геоматериалов.– М.: Наука, 1987.– 136 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. Займан Дж. Модели беспорядка . – М.: Мир, 1982 . – 591 с.
4. Соколов М.И. Размерности и другие геометрически критические показатели в теории протекания // Успехи физических наук.– 1986.– Т. 150.– Вып.2.– С. 221–255.
5. Шмидт Ф.К. Фрактальный анализ и физико–химия гетерогенных систем и полимеров.– Иркутск: Иркутский ун-т.– 2001.– 180 с.
6. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Механизм формирования межфазных областей в эластомерных дисперсно-наполненных композитах и его описание в рамках фрактального подхода // Механика конструкционных материалов и конструкций. – 2011.– Т. 17.– № 3.– С. 351–361.
7. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского.– М.: Химия, 1980.– 256 с.
8. Жарин Д.Е., Бобрышев А.Н., Гумеров А.Ф. Оценка структуры вибродемпфирующих полимерных композитов с позиций технологического рассмотрения.– Пластические массы.– 2002.– № 5.– С. 34–37.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

#### **СТРУКТУРА ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ: ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦІЙНИЙ ПІДХІД**

В рамках теорії перколяції проаналізована структура фурано-епоксидних композитів будівельного призначення. Визначені основні параметри структури композитів с урахуванням фрактально- перколяційного кластеру з часток дисперсного наповнювача, що формується.

Rassokha A.N. Cherkashyna A.N.

#### **THE STRUCTURE OF THE FURAN-EPOXY COMPOSITES: FRACTAL-PERCOLATION APPROACH**

In terms of percolation theory the structure of the furan-epoxy construction composites is analyzed. The main parameters of the composites structure taking into account the emerging fractal percolation cluster consisting of particles dispersed filler are identified.