

УДК 678.5.

Рассоха А.Н.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

С целью снижения загрязнения окружающей среды в технологии получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) и защитных покрытий на их основе находят широкое применения системы без органических растворителей и с высоким содержанием нелетучих компонентов, находящихся в жидком состоянии. Этим определяется актуальность изучения реологических свойств и структуры жидких реакционноспособных олигомеров (РСО). Проблема регулирования реологических свойств таких материалов приобретает особое значение. Оптимальные реологические свойства могут быть обусловлены правильным выбором компонентов системы, рациональным сочетанием ингредиентов, обеспечивающих удовлетворительные технологические параметры (текучесть, жизнеспособность) с сохранением комплекса эксплуатационных свойств (защитные характеристики, стабильность адгезионно-прочностных показателей во времени и др.). Использование фурфуролацетонного мономера ФАМ, обладающего низкой вязкостью, в качестве активного разбавителя эпоксидных систем обеспечивает целенаправленное регулирование реологических свойств системы при сохранении стабильности фурано-эпоксидной композиции, что позволяет наносить ее на защищаемую поверхность современными техническими средствами.

Представляло интерес исследовать влияние природы фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров на комплекс их реологических свойств.

Объектом исследования выбраны фурано-эпоксидные реакционноспособные олигомеры, содержащие фурфуролацетонный мономер ФАМ, эпоксидиановые олигомеры марок ЭД-20, ЭД-16 и др., а также другие эпоксидные олигомеры.

Реологические исследования проводили на ротационном реовискозиметре «Реотест-2» в широком диапазоне скоростей сдвига.

При структурировании таких систем активный разбавитель принимает участие в химическом процессе реакций отверждения РСО и остается в составе защитного покрытия.

Проведен термодинамический анализ процесса совмещения фуранового и эпоксидного компонента РСО и доказано образование термодинамически устойчивых однородных систем.

Реологический аспект анализа процесса совмещения ингредиентов фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров типа ФАЭД основан на использовании полуэмпирического уравнения непрерывности фаз фуранового и эпоксидного компонентов:

$$\frac{\eta_1 \cdot \varphi_2}{\eta_2 \cdot \varphi_1} = 1$$

где η_1 и η_2 – вязкость мономера ФАМ и эпоксидного олигомера (ЭО) соответственно; φ_1 и φ_2 – объемное содержание ФАМ и ЭО.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные о соотношении ингредиентов ФАЭД, при котором наблюдается образование непрерывной регулярной структуры (при невысоких скоростях сдвига).

Таблица 1 – Параметры, характеризующие непрерывность фаз

ЭО	Содержание (об. %) фаз при температуре (°C)				
	25	40	50	60	70
ЭД-16	<u>0,01</u> 99,99	<u>0,16</u> 99,84	<u>0,54</u> 99,46	<u>1,12</u> 98,88	<u>2,05</u> 97,95
ЭД-20	<u>0,47</u> 99,53	<u>2,84</u> 97,16	<u>4,80</u> 95,20	<u>8,95</u> 91,05	<u>14,54</u> 85,46
ЭД-22	<u>1,18</u> 98,82	<u>5,16</u> 94,84	<u>12,34</u> 87,66	<u>15,90</u> 84,10	<u>20,50</u> 79,50
УП-63	<u>0,47</u> 99,53	–	<u>0,72</u> 99,28	–	–

Примечание: числитель – содержание ФАМ, знаменатель – ЭО

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в ФАЭД в широком диапазоне соотношений наблюдается состояние, когда обе фазы являются непрерывными – состояние двойной фазовой непрерывности (ДФН). Структура системы с ДФН образуется в пределах определенного интервала концентраций ФАМ и ЭО инверсии фаз. Концентрацию обращения (инверсии) фаз φ_{21} (табл. 2) рассматривается как центр области обращения фаз и в случае смешения ингредиентов при невысоких скоростях сдвига ее можно оценить из соотношения:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} \cong \frac{\eta_1}{\eta_2} \cong \lambda \text{ или } \varphi_{21} = \frac{1}{1 - \lambda}$$

Таблица 2 – Концентрация обращения фаз для фурано-эпоксидных РСО

РСО	φ_{21} (об. %) при температуре (°C)				
	25	40	50	60	70
ФАМ + ЭД-16	1,0001	1,0022	1,0051	1,0112	1,0226
ФАМ + ЭД-20	1,0052	1,0301	1,0531	1,1090	1,2039
ФАМ + ЭД-22	1,0121	1,0575	1,1638	1,231	1,3475
ФАМ + УП-63	1,0047	–	1,0073	–	–

Структуру данной системы, в которой обе фазы непрерывны, можно представить в виде двух трехмерных флуктуационных сеток. При этом компонент, занимающий больший объем (эпоксидный олигомер) играет роль непрерывной фазы, а компонент с меньшей вязкостью (мономер ФАМ) стремится «захватить» более вязкий ингредиент системы, так как это приводит к снижению скорости диссипации энергии. Стабильность флуктуационных сеток определяется вязкостью системы. Вследствие высокой вязкости реакционной системы (например, смесь ЭД-16 и ФАМ при 25 °C) броуновское движение структурных единиц системы (молекул, ассоциатов, кластеров) затруднено и структура определяется преимущественно интенсивностью смешения. С увеличением температуры (особенно для ФАМ и ЭО, сильно различающихся по энергиям активации вязкого течения) стабильность флуктуационной сетки во времени существенно снижается.

Аналогичная тенденция наблюдается и в случае использования в качестве фуранового компонента системы – фурфуролацетонового мономера ФА (табл. 3).

Таблица 3 – Параметры инверсии фаз для систем ФА + ЭО (25 °С)

Параметр	ФА+ЭД-22	ФА+ЭД-20	ФА+ЭД-22	ФА+УП-63
φ_2 , об. %	97,92	99,17	99,98	99,17
φ_{21} , об. %	1,0212	1,0084	1,0002	1,0008

Были изучены реологические свойства фурано-эпоксидных олигомеров на основе мономера ФАМ и эпоксидиановых олигомеров ЭД-16 ЭД-20, ЭД-22 в широком концентрационном диапазоне: мольное соотношение ФАМ: ЭО в изученном диапазоне изменяется от 0,019 до 0,552. На рис. 1 представлены графики зависимостей динамической вязкости исследованных систем (ФАМ + ЭД-16; ФАМ + ЭД-20; ФАМ + ЭД-22; ФАМ + УП-63) от содержания эпоксидного олигомера, а на рис. 2. зависимость вязкости ФАМ + ЭД-20 от концентрации ЭО в логарифмических координатах.

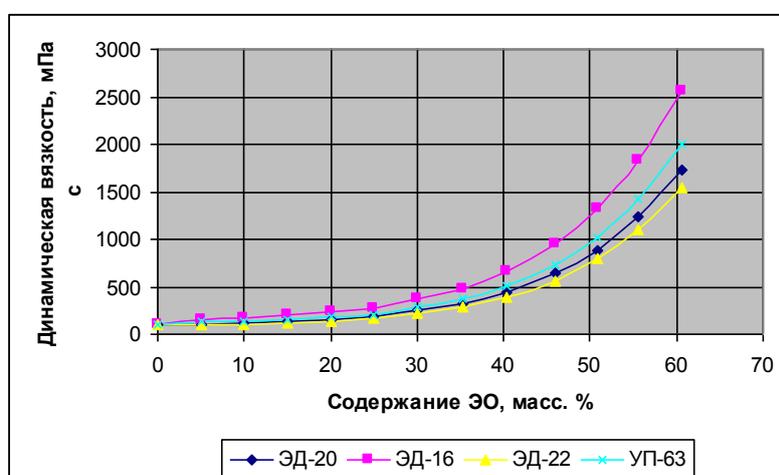


Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости РСО от содержания ЭО

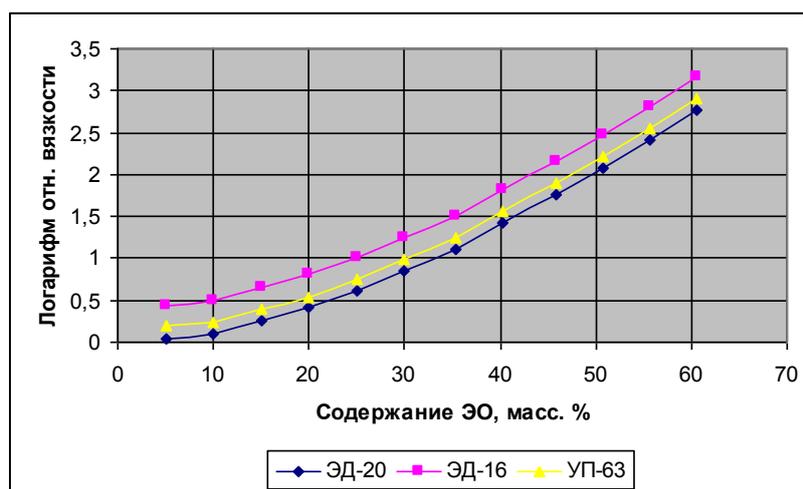


Рисунок 2 – Зависимость относительной вязкости системы от концентрации ЭО в полулогарифмических координатах

Как видно из рис. 1, увеличение содержание ЭО в фурано-эпоксидных РСО приводит к существенному повышению вязкости системы. Причем концентрационная за-

висимость вязкости системы в полулогарифмических координатах с достаточной степенью точности аппроксимируется двумя пересекающимися прямыми, точка пересечения которых соответствует критической концентрации образования ассоциатов $C_{кр}$, формирующих в свою очередь трехмерную флуктуационную сетку с временными контактами. Для рассматриваемых систем $C_{кр}$ составляет: ФАМ + ЭД-20 – 35 масс. %; ФАМ + ЭД-16 – 22 масс. %; ФАМ + УП-63 – 33 масс. % ЭО.

Эпоксидиановые олигомеры за счет концевых оксирановых групп и гидроксильных групп, входящих в повторяющееся звено и концевые фрагменты, склонны к различным межмолекулярным взаимодействиям, что приводит к образованию ассоциативных комплексов. Введение в ЭО активного разбавителя (ФАМ), способного вступать в межмолекулярные взаимодействия с образованием комплексов с водородной связью, приводит к разрушению ассоциативных структур молекул ЭО с образованием совместных структур, для которых характерны значительно более низкие уровни вязкости. Причем при $C_{кр}$ (для систем ФАМ + ЭД-20; ФАМ + ЭД-16; ФАМ + УП-63), вероятно, полностью разрушаются ассоциаты, состоящие из молекул ЭО, и образуются новые ассоциаты из молекул ЭО и фуранового компонента. Критическая концентрация образования трехмерной флуктуационной сетки соответствует мольному соотношению, например, для системы ФАМ : ЭД-20 = 0,66.

Скорость изменения вязкости системы ($d\eta_{омн}/dc$, 1/ %) с увеличением концентрации ЭД-20 возрастает монотонно (рис. 3), без сингулярных точек и экстремумов, что также свидетельствует о плавном процессе перестройки структуры системы с ростом содержания ЭО (c , масс. %).

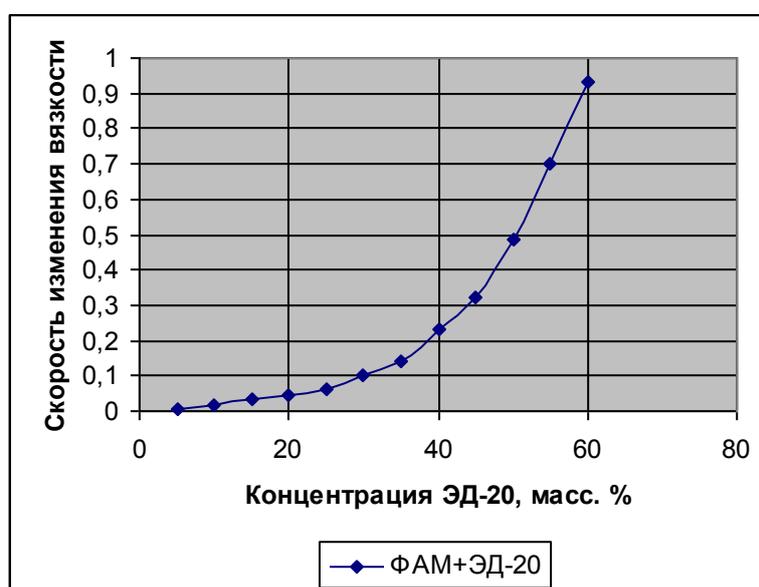


Рисунок 3 – Скорость изменения вязкости в диапазоне концентраций ЭО

Значительный интерес в структурной организации ФАЭД представляет ассоциативное поведение надмолекулярных образований (ассоциатов, кластеров). Надмолекулярные образования оказывают существенное влияние на параметры технологического процесса формирования покрытий и качество этих защитных систем.

Наличие структурообразующих элементов (ассоциатов, кластеров) в ФАЭД по данным реологических исследований может быть доказано косвенным образом в ре-

зультате аналізу експеримента, позволяющего доказать существование и оценить относительное число частиц (молекул) в структурообразующем элементе.

Форма кривых аналогична кривым изменения относительной вязкости растворов разветвленных полимеров и экспериментальные данные хорошо аппроксимируются с помощью соотношения, типичного для полимерных систем: $\ln \eta_{\text{омн}i} = k \cdot \varphi_i \cdot N_i \cdot M$, где k , – константа; φ_i – текущая концентрация ЭО; N_i – количество молекул «мономера» в ассоциате, M – средняя молекулярная масса «мономера», составляющего ассоциат. Под «мономером» следует понимать структурообразующий элемент, состоящий из фурфурилиденацетонов (МФА, ДИФА) и эпоксидного олигомера, взятых в массовом соотношении соответствующего ФАЭД. При $\varphi \rightarrow \varphi_o \approx 0$ $\ln \eta_{\text{омн},o} \approx \varphi_o$, что позволяет оценить относительное количество молекул «мономера» в ассоциате N по отношению к количеству частиц N_o при малых значениях концентраций φ_o по соотношению:

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{\ln \eta_{\text{омн}i}}{\varphi_i}.$$

Изменение относительного числа частиц N_i/N_o в ассоциате в зависимости от концентрации ЭО для системы на основе ФАМ + ЭД-20 представлено на рис. 4.

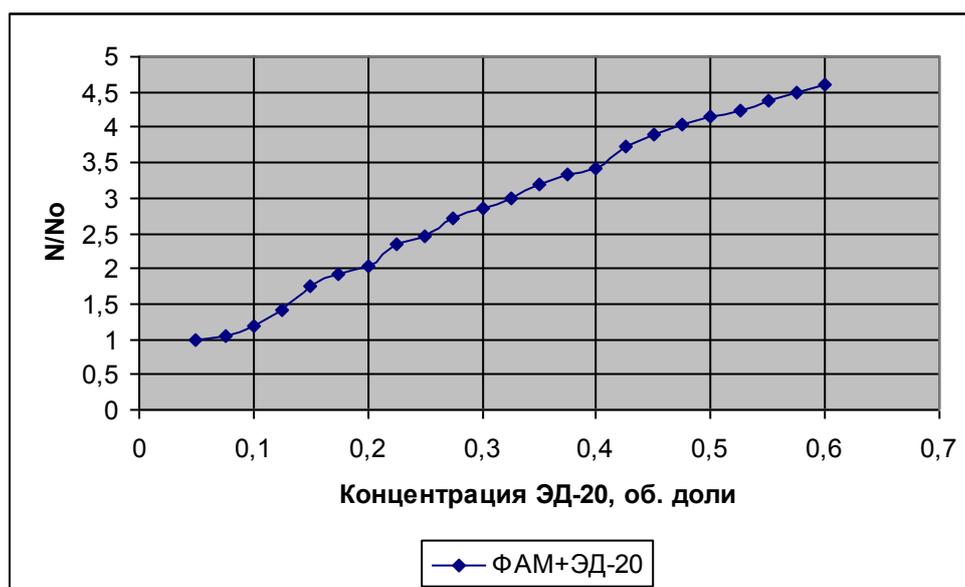


Рисунок 4 – Изменение относительного числа «молекул» в ассоциате от концентрации ЭД-20

Анализ зависимости (рис. 4) показал, что во всем исследованном диапазоне концентраций ЭД-20 в ФАЭД скорость роста агрегатов практически одинакова. Происходит образование большого числа мелких кластеров (с числом «молекул» 2–4), которые внутри системы сохраняют свою индивидуальность, однако кластеризации кластеров не происходит.

Вторые производные зависимости $f(N/N_o) = \varphi_i$ на различных участках зависимости практически равны нулю (рис. 5). Поэтому не представляется возможным утверждать о преобладающей структуре образующихся кластеров (линейный или сферический) – вероятность существования кластеров линейной и сферической формы одинакова.

С увеличением температуры относительное число частиц в ассоциате (кластере) уменьшается (рис. 6), что может быть объяснено диссоциацией комплекса с ростом температуры.

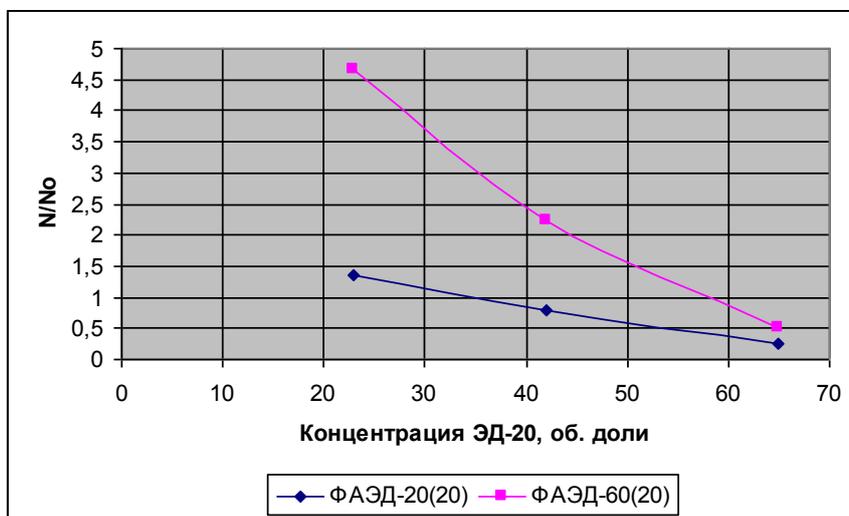


Рисунок 5 – Зависимость относительного числа «молекул» в ассоциате от температуры

На рис. 6 представлены вязкостно-температурные зависимости в координатах $\ln(N/N_0) - 1/T$. Экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются прямой линией, что позволяет, используя соотношение Аррениуса, определить энергию активации процесса агрегации – разрушения кластеров в системе. Для ФАЭД-20(20) в исследованном температурном диапазоне (20–70 °С) она составляет 21,4 кДж/моль, а для ФАЭД-60(20) – 87,9 кДж/моль. Это соответствует энергии дисперсионного взаимодействия надмолекулярных образований – ассоциатов (кластеров). То есть в исследованном интервале температур агрегация «молекул» в кластеры носит непрерывный характер. При этой температуре кластеры разрушаются без видимых элементов дискретности.

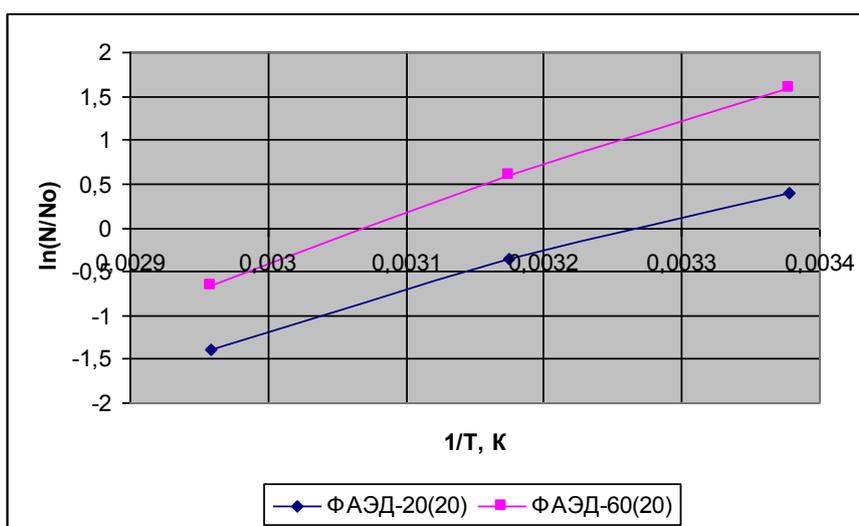


Рисунок 6 – Зависимость относительного числа «молекул» в ассоциате от температуры в аррениусовских координатах

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что агрегация молекул ингредиентов смеси (МФА, ДИФА, ЭО) в надмолекулярные образования происходит в диффузионной области и носит непрерывный (монотонный) характер.

Склонность к ассоциации ингредиентов ФАЭД с образованием кластеров в значительной мере определяется соотношением компонентов и температурой системы. Структурно-механическая прочность системы обуславливает степень упорядочения «молекул» ФАЭД в ассоциатах и ассоциатов между собой, влияя тем самым на вязкость РСО.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить механизм формирования пространственной сетки из структурных элементов ФАЭД. Повидимому, ассоциаты сегрегированны в мицеллярную фазу. С увеличением содержания ЭО в ФАЭД возрастает количество мицеллярных узлов пространственной сетки в единице объема: чем больше концентрация ЭО, тем больше образуется таких узлов и тем выше вязкость ФАЭД. Таким образом, прочность пространственной сетки в значительной мере зависит от числа мицеллярных узлов в единице объема, которое определяется как составом ФАЭД (соотношением ФАМ и ЭО), так и концентрацией ЭО.

Кроме этого, полученные экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются в координатах уравнения Муни ($1/\ln \eta_{\text{омн}} - 1/\varphi$) серией пересекающихся прямых линий, что свидетельствует об эффектах кластеризации в фурано-эпоксидных РСО.

Данный факт подтверждается и анализом экспериментальных данных в рамках подхода Муни. Например, для системы ФАМ+ЭД-20, диапазон исследованных концентраций можно разбить на 5 интервалов, в которых экспериментальные точки в координатах уравнения Муни с достаточной степенью точности описываются прямой линией с определенным углом наклона к оси $1/\varphi$. При этом коэффициент Эйнштейна K_{max} , характеризующий форму образующихся структурных элементов, отличается от 2,5 (сферические частицы) и характеризует значительную анизодиметрию кластеров из «молекул» РСО (табл. 4). Максимальная объемная доля кластеров φ_{max} при плотной упаковке структурных элементов существенно зависит от концентрации ЭО: в интервале концентраций ЭД-20 10–15 масс. % наблюдается рыхлая упаковка кластеров ($\varphi_{\text{max}} = 0,213$), а с ростом концентрации ЭО (25 масс. % и выше) плотность упаковки кластеров в системе существенно увеличивается и достигает практически максимального значения упаковки в интервале содержания ЭО 42–60 масс. %.

Таблица 4 – Параметры уравнения Муни для системы ФАМ + ЭД-20

Интервал	Концентрация ЭО, масс. %	K^{-1}	K_{max}	φ_{max} , об.доли
1	5–10	1,128	0,886	0,549
2	10–15	1,884	0,531	0,213
3	15–25	0,826	1,210	0,486
4	25–42	0,597	1,674	0,778
5	42–60	0,418	2,393	0,812

Таким образом, проведенный комплекс исследований реологических свойств фурано-эпоксидных олигомеров позволяет с достаточной степенью точности и достоверности формировать защитные антикоррозионные покрытия оптимальной структуры с высоким уровнем прочностных, технологических и эксплуатационных свойств.

УДК 678.5.

Рассоха О.М.

**РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ
РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ**

У статті детально розглянуті питання впливу складу фурано-епоксидних олигомерів на їх реологічні властивості. Зроблені висновки щодо структури і властивостей таких систем і можливості формування на їх основі захисних антикорозійних покриттів.

Rassokha A.N.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FURAN-EPOXY REACTIVE OLIGOMERS

In this paper, the influence of furan-epoxy oligomers composition on their rheological properties is considered. The conclusions about the structure and properties of these systems and the forming corrosion protection coatings capabilities on the basis of these systems are described.