

А.Н. Рассоха, к.т.н., доцент

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ

Приведены результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований структуры и свойств модифицированных фурано-эпоксидных пенопластов, используемых в строительной индустрии.

Ключевые слова: фурано-эпоксидные пенопласты, модификация, структура пенопластов.

Введение. Применение фурано-эпоксидных композиционных систем (полимербетонов, полимермастик, клеевых, герметизирующих компаундов, защитных покрытий металлических и бетонных строительных изделий и конструкций и др.) нашло достаточно широкое применение [1]. Фурано-эпоксидные пенокомпозиты в практике строительной индустрии и других отраслей народного хозяйства используются гораздо реже, ввиду недостаточно полной разработки теоретических и практических аспектов данной проблемы.

Обзор последних источников исследований и публикаций. Анализ научно-технической литературы и патентной документации по проблеме разработки и исследования пеноизделий на основе реакционноспособных олигомеров (в том числе, и фурано-эпоксидных) свидетельствует о том, что в технологии создания пеноматериалов широко используются традиционные подходы вспенивания с использованием химических (порофоры и другие терморазлагаемые материалы) и физических (например, изопентан) газообразователей, вводимых в состав полимерного материала и композиций на его основе на различных стадиях технологического процесса с формированием топологически разнородной структуры и нестабильными эксплуатационными свойствами [2-3].

Определение нерешенных ранее частей общей проблемы. При разработке пенопластов с различной кажущейся плотностью на основе фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров, структурированных аминсодержащими агентами различной природы при высоких температурах (более 100 °С), как правило, возникают определенные технологические сложности, связанные с парообразованием выделяющейся конденсационной воды и ухудшением свойств материала.

Постановка задачи. Представляло интерес исследовать влияние рецептурно-технологических факторов и режимов формования композиционных систем на структуру и свойства модифицированных фурано-эпоксидных пенопластов.

Основной материал и результаты. В качестве полимерной матрицы использовали фурано-эпоксидный реакционноспособный олигомер марки ФАЭД-50(20), представляющий собой продукт термомеханического совмещения (при 60 – 80 °С в течение 1,2 – 1,5 ч) фурфуrolацетового мономера марки ФАМ (или ФА) и эпоксидианового олигомера ЭД-20 в равном массовом соотношении и химически структурированный полиэтиленполиамином (основной компонент – диэтилентриамин - ДЭТА) в количестве, которое обеспечивает максимальную прочность при статическом изгибе ($\approx 15 - 20$ масс. %). Модификаторами полимерной матрицы служили промышленно выпускаемые продукты с высоким уровнем совместимости с фурано-эпоксидным олигомером с образованием устойчивой системы: каменноугольная и госсиполовая смолы, вводимые в состав полимера до 15 масс. %.

Определение физико-механических (разрушающее напряжение при сжатии) и других свойств осуществлялось по стандартным лабораторным методикам.

Содержание основных ингредиентов промышленно выпускаемых фурфурол-ацетонных мономеров ФА и ФАМ определяется особенностями технологического процесса производства материалов и находится в широких пределах (табл. 1).

Таблица 1 – Состав фурфуролацетонных мономеров ФА и ФАМ

Наименование ингредиентов	Мономер ФА		Мономер ФАМ	
	масс. %	моль/кг*	масс. %	моль/кг*
Монофурфуриденацетон (МФА)	<u>52 – 56</u> 54	3,97	<u>15 – 20</u> 17,5	1,29
Дифурфуриденацетон (ДИФА)	<u>20 – 26</u> 23	1,07	<u>60 – 70</u> 65	3,04
Монофурфурилендиацетон	<u>15 – 26</u> 20,5	1,01	<u>5 – 10</u> 7,5	0,37
Фурфурол	0,5	0,05	0,5	0,05
Полимеры	-	-	<u>2 – 3</u> 2,5	-
Вода	<u>1 – 2</u> 1,5	0,83	<u>1 – 2</u> 1,5	0,83
зола и коксообразные продукты	<u>0,1 – 0,3</u> 0,2	-	<u>0,1 – 0,3</u> 0,2	-

Примечание: числитель – диапазон значений концентраций ингредиентов; знаменатель – среднее значение; * - среднее значение в моль/кг.

Реакция конденсации ингредиентов ФА и ФАМ (МФА, ДИФА и др.) с полиамидами (например, ДЭТА) заканчивается отщеплением молекул воды от продукта присоединения и образованием соединения с двойной связью $C=N$ (Шиффово основание, азометины). Реакция со вторичными аминогруппами протекает более сложно и заканчивается иначе, так как в этом случае невозможно образование связи $C=N$. В этом случае либо в результате отщепления молекул воды образуется фрагмент $-N-C-N-$, либо получают енамины. Схема реакций взаимодействия карбонил- и альдегидсодержащих ингредиентов фурфуролацетонных мономеров ФА и ФАМ (МФА, ДИФА, фурфурол, монофурфурилендиацетон) с ДЭТА с образованием конденсационной воды (табл. 2) имеет вид:

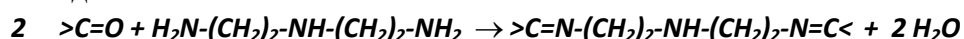


Таблица 2 – Количество воды, выделяющееся при структурировании ФА и ФАМ

Наименование ингредиентов	Мономер ФА		Мономер ФАМ	
	моль*	г/кг	моль*	г/кг
Монофурфуриденацетон	до 2	≈ 71,5	до 2	≈ 23,2
Дифурфуриленацетон	до 2	≈ 19,3	до 2	≈ 54,7
Монофурфурилендиацетон	до 4	≈ 18,2	до 4	≈ 6,7
Фурфурол	до 2	≈ 0,9	до 2	≈ 0,9
вода (в мономере)	-	≈ 14,9	-	≈ 14,9
Итого воды <i>m</i>	до 10	≈ 124,8	до 10	≈ 100,4

Примечание: * - стехиометрическое количество воды на реакцию структурирования ингредиентов.

Технологические параметры режима формования разработанных вспененных модифицированных фурано-эпоксидного полимерных систем имеют вид: предварительная стадия – интенсивное перемешивание при комнатных условиях расчетных количеств ингредиентов (фурано-эпоксидный олигомер, аминный отвердитель, наполни-

тель – кварцевый песок, полиэтиленоксид марки ПЭО-400) в течение 0,2 – 0,5 ч; выдержка системы в течение 0,25 – 0,5 ч; ступенчатый прогрев – при 60 °С – 0,5 ч, 80 °С – 0,25 ч; завершающая стадия – термическая обработка в течение 1 – 2 ч при температурах: 105 – 110 °С (режим 1); 110 – 115 °С (режим 2); 115 – 120 °С (режим 3); 120 – 125 °С (режим 4); 125 – 130 °С (режим 5); 130 – 135 °С (режим 6) с последующим охлаждением до комнатной температуры со средней скоростью 2 – 4 °С/мин с целью снижения уровня остаточных напряжений в композиционном материале.

В табл. 3 представлены зависимость параметров насыщенного водяного пара конденсационной влаги (абсолютное давление P , удельный объем $V_{уд}$, плотность ρ , удельная энтальпия пара $\Delta H_{уд.п.}$, удельная теплота парообразования $\Delta Q_{уд.п.}$), выделяющейся при структурировании фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров в зависимости от режимов формования пеносистем.

Таблица 3 – Средние значения водяного пара в зависимости от режима формования

Режим	P , МПа	$V_{уд}$, м ³ /кг	ρ , кг/м ³	$\Delta H_{уд.п.}$, кДж/кг	$\Delta Q_{уд.п.}$, кДж/кг
1	0,132	1,316	0,7645	2691,5	2241,0
2	0,156	1,125	0,8944	2700,0	2227,5
3	0,184	0,965	1,0417	2708,5	2214,0
4	0,215	0,832	1,2079	2715,5	2200,5
5	0,251	0,719	1,3950	2723,0	2186,5
6	0,289	0,626	1,6045	2730,0	2172,0

Оценка структурно-технологических параметров модифицированных фурано-эпоксидных пенопластов проводилась на 1 кг полимерного связующего со средней плотностью $\rho = 1200$ кг/м³. Средний объем, занимаемый 1 кг полимерной матрицы, составляет $V_n \approx 8,33 \cdot 10^{-4}$ м³. С учетом средней температуры завершающей стадии технологического процесса формования модифицированного фурано-эпоксидного пенопласта T_{cp} (в соответствии с режимом термообработки) и условного газового числа (объем пара м³ на 1 кг воды в полимерной системе) анализировались (табл. 4): значения давления образовавшегося водяного пара (максимального) во вспененном материале P , объема V (в м³) и мольного объема $V_{mol.H_2O}$ (м³/моль), занимаемого паром в матрице, расчетная и практическая кажущаяся плотность пенопласта соответственно $\rho_{к.т.}$, $\rho_{к.п.}$ и другие параметры.

Таблица 4 – Значения некоторых параметров фурано-эпоксидных пенопластов

Режим	T_{cp} , °С	P , МПа	V , м ³	V/V_n	$V_{mol.H_2O}$, м ³ /моль	$\rho_{к.т.}$, кг/м ³	$\rho_{к.п.}$, кг/м ³	Газовое число, м ³ /кг
1	107,5	<u>0,547</u> 0,681	<u>0,1632</u> 0,1313	<u>195,92</u> 157,62	<u>0,0163</u> 0,0131	$\geq 6,9$ $> 8,4$	<u>85</u> 94	1,3080
2	112,5	<u>0,672</u> 0,831	<u>0,1395</u> 0,1125	<u>167,47</u> 135,05	<u>0,0139</u> 0,0112	$\geq 8,1$ $> 9,8$	<u>92</u> 99	1,1181
3	117,5	<u>0,815</u> 1,013	<u>0,1198</u> 0,0964	<u>143,82</u> 115,73	<u>0,0120</u> 0,0096	$\geq 9,4$ $> 11,4$	<u>105</u> 115	0,9599
4	122,5	<u>0,985</u> 1,225	<u>0,1033</u> 0,0831	<u>124,01</u> 99,76	<u>0,0103</u> 0,0083	$\geq 10,9$ $> 13,2$	<u>114</u> 135	0,8279
5	127,5	<u>1,185</u> 1,474	<u>0,0894</u> 0,0719	<u>107,32</u> 86,31	<u>0,0089</u> 0,0072	$\geq 12,6$ $> 15,3$	<u>122</u> 155	0,7165
6	132,5	<u>1,415</u> 1,759	<u>0,0778</u> 0,0626	<u>93,40</u> 75,15	<u>0,0078</u> 0,0063	$\geq 14,5$ $> 17,6$	<u>148</u> 180	0,6232

Примечание: значение параметров для пенопластов – числитель на основе мономера ФА, знаменатель – на основе мономера ФАМ.

Как видно из табл. 4, практическая кажущаяся плотность модифицированных фурано-эпоксидных пенопластов существенно выше расчетно-теоретической. Это, по-видимому, связано с особенностями формирования пенопластов по данной технологии: значительная часть выделяющейся влаги в процессе структурирования фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера вследствие частичного разрыва структурных элементов пенопласта (ячеек, пузырьков и др), испарения влаги с поверхности образца и других потерь попадает в окружающую среду, тем самым снижая степень газонаполнения полимерного связующего. Водяной пар, конденсируясь при нормальных условиях ($\approx 20^\circ\text{C}$), в виде влаги распределяется в порах, каналах, ячейках, пузырьках и других структурных элементах пенопласта, диффундирует в полимерную матрицу, образуя как кластерные соединения воды в фурано-эпоксидном полимере, так и оказывая квазипластифицирующее действие на основу пеносистемы.

Для описания возможных превращений в фурано-эпоксидном пеноматериале, состоящем из нескольких фаз (модифицированное связующее, кварцевая мука и дискретно распределенная газовая фаза в виде различных пор различного размера и объема) целесообразно использовать уравнение для фазотопологических дискретных систем [3]:

$$\eta = \eta_1 \cdot \left[1 - \frac{1}{3 \cdot k \cdot \ln(120,754 \cdot \eta_1^5)} \right], \quad (1)$$

где η , η_1 – плотность упаковки (объемная доля) элементов в смежной структуре и в исходной; k – коэффициент взаимодействия элементов системы (структуры): для взаимодействующих элементов $k > 1$; для не взаимодействующих $k \leq 1$. Рекуррентные вычисления по данной формуле для различных структурных упаковок элементов газовой фазы в фурано-эпоксидном пенопласте дают следующие результаты (табл. 5):

Таблица 5 – Структурные параметры исследованных полимерных пенопластов

Способ упаковки	η_1	η	k	$\rho_{к.п.}$, кг/м ³
Рядовой кубический	0,5236	0,4116	1	706,1
Моногексанный	0,6064	0,5182	1	578,2
Дигексанный	0,6981	0,6204	1	455,5
Смешанный (наиплотнейший)	0,7405	0,6655	1	401,4
Объемно центрированный	0,6802	0,6011	1	478,7
Случайный (различное расположение)				
- 1 вариант	0,64976	0,5677	1	518,8
- 2 вариант	0,6402894	0,5590	1	529,2
- 3 вариант	0,6037693	0,5312	1	562,6

Предсказуемая наименьшая средняя кажущаяся плотность фурано-эпоксидного пенопласта при известной плотности полимерной матрицы ρ (1200 кг/м³) для различных способов упаковки газовых структурных элементов при этом оценивали по формуле: $\rho_{к.п.} = (1 - \eta) \cdot \rho$ [3].

Предельная пористость ε фурано-эпоксидной пеносистемы для не взаимодействующих структурных элементов различного размера составляет: $\varepsilon = 0,930465^{1/5} = 0,9646$.

Кроме того, в рецептуру фурано-эпоксидной пенокомпозиции для равномерного формирования элементов газовой фазы и улучшения стабильности пены целесообразно ввести соответственно мелкодисперсные нуклеиаты, выполняющие одновременно

функцию тиксотропных добавок (функционально обработанную кварцевую муку фракцией менее 0,63 мм - до 5 масс. %) и поверхностно-активное вещество, термодинамически совместимое с полимерной матрицей, - до 0,001 масс. % (например, жидкий полиэтиленоксид марки ПЭО-400) [4,5].

Полученные модифицированные фурано-эпоксидные пеноматериалы характеризуются удовлетворительным комплексом прочностных (например, разрушающее напряжение при сжатии в пределах 0,5 – 7,8 МПа), технологических и эксплуатационных (стойкость к действию физически, химически агрессивных эксплуатационных сред, факторов светопогоды) свойств.

Выводы.

1. Разработаны основы технологического процесса формирования вспененного модифицированного фурано-эпоксидного материала с использованием в качестве газообразователя выделяющейся в процессе структурирования олигомера паровообразной конденсационной воды.

2. Изучены структура и некоторые физические и физико-механические свойства разработанного модифицированного фурано-эпоксидного пеноматериала в зависимости от выбранных режимов формирования пеносистем.

Литература

1. Дементьев, А.Г., Тараканов, О.Г. Структура и свойства пенопластов / А.Г. Дементьев, О.Г. Тараканов. – М.: Химия, 1983.- 176 с.

2. Берлин, А.А., Шутов, Ф.А. Пенополиуретаны на основе реакционноспособных олигомеров /А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. –М.: Химия, 1978. – 296 с.

3. Хархардин, А.Н. Структурная топология / А.Н. Хархардин. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2009. – Ч.1. – 196 с.

4. Переработка вспенивающихся термопластов Ю.П. Бухгалтер, В.И. Безбородько, Г.Л.Кривец. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.

5. Павлов, К.Ф., Романков, В.Г., Носков, А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / Под ред. П.Г. Романкова. – 10-е изд., перераб и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

Надійшла до редакції 21.05.12

© О.М.Рассоха

О.М. Рассоха, к.т.н., доцент

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ ПІНОПЛАСТІВ

Наведені результати експериментальних та розрахунково-теоретичних досліджень структури і властивостей модифікованих фурано-епоксидних пінопластів, що застосовуються в будівельній галузі.

Ключові слова: фурано-епоксидні пінопласти, модифікація, структура пінопластів.

A.N. Rassoha, Ph.D., associate professor

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

STRUCTURE AND PROPERTIES OF FURAN-EPOXY FOAMS

Experimental, computational and theoretical studies results of the modified epoxy-furan-foam used in the construction industry structure and properties are described.

Keywords: furan-epoxy foams, modifying, the structure of foam.