

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

Рассоха А. Н., канд. техн. наук, доц.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

rassan@kpi.kharkov.ua

Исследовано влияние рецептурно-технологических факторов (соотношение ингредиентов, молекулярная масса фурановой и эпоксидной составляющей олигомерной системы, температура структурирования и др.) на структуру, деформационно-прочностные и сорбционные свойства фурано-эпоксидных полимеров строительного назначения.

Ключевые слова: фрактальный анализ структур; деформационно-прочностные свойства, сорбция.

Фурано-эпоксидные реакционноспособные олигомеры (ФАЭД) представляют собой продукт термомеханического совмещения фурфуrolацетонного мономера ФАМ или продукта его олигомеризации (ФАО) с эпоксидиановыми олигомерами (ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22) в различных массовых соотношениях и сочетают положительные качества фурановой и эпоксидной составляющих: имеют высокую смачивающую способность поверхности наполнителя, достаточную адгезию и механическую прочность [1]. Источником получения фурановых соединений являются возобновляемые продукты фотосинтеза (древесина, отходы сельского хозяйства и другие пентозансодержащие природные материалы). Полимеры на основе фурано-эпоксидных олигомеров широко используются в качестве строительных материалов.

Представляло интерес исследовать влияние рецептурно-технологических факторов (соотношение ингредиентов, молекулярная масса фурановой и эпоксидной составляющей олигомерной системы, температура структурирования и др.) на структуру (в рамках фрактального подхода), деформационно-прочностные и сорбционные свойства фурано-эпоксидных полимеров, применяемых в строительной индустрии в качестве связующих полимербетонов, полимермастик, клеевых систем, герметизирующих компаундов, защитных покрытий бетонных и металлических строительных изделий и конструкций.

В качестве структурирующих агентов использовали аминный отвердитель - полиэтиленполиамин (ПЭПА) и соотвердитель - продукт термоциклизации фурфурамида, содержащего три фурановых цикла в структуре, - фурфурин (ФФ), являющегося одновременно модификатором, который обеспечивает повышение терми-

ческой и химической стойкости фурано-эпоксидных систем.

Принятые обозначения: 1) фурано-эпоксидный олигомер ФАЭД-50(20) – продукт, состоящий из фурфуrolацетонного мономера марки ФАМ и эпоксидианового олигомера (ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22), число после дефиса означает массовое содержание эпоксидного компонента в реакционноспособном олигомере, число в скобках – марка эпоксидного олигомера ЭД-20 (либо ЭД-16, либо ЭД-22); 2) фурано-эпоксидный олигомер ФЭО-50(20) – продукт, состоящий из фурфуrolацетонного олигомера ФАО и эпоксидианового олигомера ЭД-20.

Исследованы следующие фурано-эпоксидные полимерные системы: *состав 1* - ФАЭД-50(16) + ПЭПА; *состав 2* – ФАЭД-50(20) + ПЭПА; *состав 3* – ФАЭД-50(22) + ПЭПА; *состав 4* – ФЭО-50(20) + ПЭПА; *состав 5* – ФАЭД-50(20) + ПЭПА + ФФ.

Режимы структурирования фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров: I – комнатные условия (температура $\approx 20^\circ\text{C}$) в течение 28 сут; II – выдержка при комнатных условиях в течение 24 ч; термообработка при 60°C – 2 ч и 80°C – 6 ч.

Проведены стандартные испытания образцов фурано-эпоксидных композитов на прочность при статическом изгибе σ_u (МПа) по ГОСТ 4848, сжатию σ_c (МПа) и относительной деформации сжатия при разрушении ε (%) по ГОСТ 4651, ударную вязкость a (кДж/м²) по ГОСТ 4647 и угол прогиба φ (град) по ГОСТ 17036.

Коэффициент однородности K_o оценивали по результатам статистического анализа испытаний образцов на изгиб (нормальный закон распределения). Сорбционные свойства (водопоглощение за 24 ч w , коэффициенты диффузии D , сорб-

ции S , проницаемости P) определяли по известным лабораторным методикам [2]. Для исследований выбиралась репрезентативная выборка (не менее 10 образцов на одну экспериментальную точку)

Среднечисловая молекулярная масса исследованных олигомеров: эпоксидианового олигомера марки ЭД-16 составляет ≈ 510 ; ЭД-20 - ≈ 395 ; ЭД-22 - ≈ 375 ; фуранового олигомера ФАО ≈ 720 [3].

В рамках фрактального подхода [4 – 7] выполнен оценочный анализ структуры фурано-эпоксидных полимеров, предполагающей, что сетчатый аморфный полимер представляет собой суперпозицию двух каркасов – сетки узлов химической сшивки и кластерной сетки физических зацеплений. Была проведена оценка следующих структурно-геометрических и других параметров (табл. 1): фрактальная размерность d_f структуры полимера; параметр C_∞ , характеризующий гибкость полимера; длина статистического сегмента l_{cm} ; длина реальной связи основной цепи l_o ; площадь поперечного сечения макромолекулы (олигомерного блока) S ; расстояние

между кластерами $R_{кл}$; длина участка цепи кластера $L_{кл}$; расстояние между зацеплениями или узлами химической сетки R_c ; универсальные критические индексы перколяционной системы β (характеристика каркаса перколяционного кластера или кластерной сетки физических зацепления матрицы) и ν (описывает рыхлоупаковочную матрицу с погруженной кластерной сеткой); плотность кластерной сетки $\nu_{кл}$; относительная доля кластеров $\phi_{кл}$; число статистических сегментов на участке цепи между узлами сетки n_{cm} ; функциональность кластера F_y ; число сегментов в кластере $n_{кл}$ фрактальная размерность участка цепи между сшивками D ; доля рыхлоупакованных микрообъемов ϕ_{py} ; коэффициент автомодельности Z_i ; параметр Грюнаизеля γ .

Варьирования топологической структурой полимера осуществлялось путем изменения молекулярной массы ЭО от 300 до 540 (состав 1 – 3), степени олигомеризации мономера ФАМ (состав 4) и типа структурирующего агента – ПЭПА, ФФ (состав 5). Это позволяло изменять плотность узлов сетки n_c .

Таблица 1

Параметры фрактального анализа структуры фурано-эпоксидной матрицы

Параметр	Состав				
	1	2	3	4	5
M	0,32	0,30	0,29	0,34	0,29
d_f	2,64	2,6	2,58	2,69	2,58
C_∞	3,775	3,497	3,379	4,223	3,379
l_{cm} , нм	0,544	0,504	0,487	0,608	0,487
l_o , нм	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
$R_{кл}$, нм	2,054	1,762	1,645	2,568	1,645
$L_{кл}$, нм	7,754	6,162	5,558	10,845	5,558
S , нм ²	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
B	0,379	0,385	0,389	0,372	0,389
N	0,758	0,77	0,778	0,744	0,778
R_c , нм	18,775	17,485	16,895	22,115	16,895
$\nu_{кл} \cdot 10^{27}$, м ⁻³	2,922	3,607	3,977	2,309	3,977
$\phi_{кл}$, об. Доли	0,493	0,564	0,600	0,435	0,600
n_{cm}	4,062	4,385	4,538	3,635	4,538
F_y	≈ 4	≈ 5	≈ 6	≈ 4	≈ 6
$n_{кл}$	≈ 8	≈ 10	≈ 12	≈ 8	≈ 12
D	1,055	1,181	1,242	1,002	1,242
ϕ_{py} , об. доли	0,507	0,436	0,4	0,565	0,4
Z_i	3,778	3,5	3,381	4,125	3,381
γ	2,933	2,6	2,457	3,471	2,457

Анализ полученных данных (табл. 1) свидетельствует о том, что структура изученных фурано-эпоксидных полимеров характеризуется тремя уровнями структурной иерархии: цепным (l_{cm} , C_∞ и др.), кластерным ($\nu_{кл}$, $\phi_{кл}$, F_y) и надмолекулярным (R_c , $L_{кл}$ и др.). При этом фрактальный анализ позволил установить наличие фрактальности структуры матрицы фурано-эпоксидных ПКМ: фрактальная размерность D

свидетельствует о фрактальности участка цепи между узлами, а ее значение характеризует ограниченность молекулярного движения этого участка. Как видно из данных анализа (табл. 1) при величинах D близких к единице, т.е. при практически полном замораживании молекулярной подвижности, функциональность кластеров F_y минимальна (вероятность формирования областей локального порядка – кластеров –

в этих случаях минимальна). Значение $\varphi_{кл}$ является достаточно высоким (0,435 – 0,6), что характеризует в значительной мере упорядоченную структуру элементов полимерного связующего, т.е. локально упорядоченные области находятся в среде рыхло упакованной матрицы ФАЭД. С увеличением молекулярной массы эпоксидного олигомера и степени олигомеризации фурфуролацетонного мономера ФАМ (составы 1 – 4) $\varphi_{кл}$ и коэффициент автономности (самоповторяемости) элементов структурной иерархии системы Z_i на основе ФАЭД и ФЭО снижаются. Этот факт в некоторой мере объясняет достаточно высокую прочность фурано-эпоксидных полимеров (прочность при статическом изгибе составляет 70 – 80 МПа – в зависимости от содержания ЭО и типа структурирующего агента). Надмолекулярная структура исследованных фурано-эпоксидных полимеров в рамках кластерной модели имеет, как правило, четыре характеристических размера (масштаба) – $l_o, l_{ст}, R_{кл}, L_{кл}$, подчиняющиеся критерию автономности (табл. 1). Надмолекулярная организация представляет собой диссипативную структуру фурано-эпоксидного полимера, сдвиговая прочность которого обуславливается различием характерных пространственных областей локализации (L_c , рыхлоупакованная матри-

ца) и диссипации (L_s , область локального порядка – кластеры) энергии, «закачиваемой» в систему при внешней механической и тепловой нагрузке в процессе эксплуатации изделий [5]. В первом приближении размеры этих областей имеют такие параметры $L_c \approx R_{кл}$ и $L_s \approx l_{ст}$ и изменяются в диапазоне соответственно 1,6 – 2,6 нм и 0,5 – 0,6 нм. Использование бинарного структурирующего агента ФАЭД-50(20) – ПЭПА + ФФ, состав 5 – приводит к формированию структуры матрицы с параметрами, характерными для системы с меньшей молекулярной массой ЭО (состав 3).

Варьируя рецептурно-технологическими параметрами формирования структуры полимерной системы (массовое соотношение исходных ингредиентов, молекулярная масса фурановой и эпоксидной составляющей ФАЭД и ФЭО, режим структурирования) можно с достаточной степенью надежности и достоверности целенаправленно регулировать деформационно-прочностные свойства фурано-эпоксидных материалов, обеспечивая высокий уровень данных свойств как в начальный период «жизненного цикла» изделий и конструкций из разработанных материалов, так и в течение достаточно длительной их эксплуатации (табл. 2)

Таблица 2

Деформационно-прочностные свойства исследованных фурано-эпоксидных систем

Состав	σ_c , МПа	ε_c , %	σ_u , МПа	φ , град	a , кДж/м ²	K_0
1	104,5	0,8	72,2	12,0	6,2	0,80
	111,4	0,6	76,9	11,1	5,7	0,83
2	100,3	1,1	71,8	13,0	6,0	0,80
	108,5	1,0	75,5	12,5	5,5	0,82
3	98,8	1,4	70,0	13,8	5,5	0,78
	107,2	1,2	74,7	13,2	5,0	0,80
4	108,2	0,9	75,2	12,7	6,9	0,84
	113,7	0,7	78,9	12,0	5,9	0,86
5	110,2	0,9	77,8	11,0	7,5	0,87
	115,9	0,8	80,5	9,9	6,5	0,89

Примечание: значение параметров для следующих режимов структурирования: числитель – I; знаменатель – II.

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 2, свидетельствует о том, что анализируемый рецептурно-технологический комплекс факторов оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные свойства фурано-эпоксидных композитов, используемых в качестве строительных материалов. Проведенный анализ позволяет выбирать полимерные материалы и композиты на их основе для создания эффективных строительных изделий и конструкций их разработанных фурано-эпоксидных систем.

При эксплуатации строительных изделий и конструкций, как правило, основным эксплуатационным фактором является воздействие влаги

и влагосодержащих сред. Поэтому сорбционные свойства полимерных систем, в том числе и фурано-эпоксидных (табл. 3), в значительной мере определяют работоспособность и долговечность изделий из строительных материалов.

Как видно из табл.3, варьирование анализируемых рецептурно-технологических параметров способствует созданию фурано-эпоксидных полимерных систем с удовлетворительными сорбционными свойствами (адсорбат – вода), что позволяет создавать композиционные системы строительного назначения на основе фурано-эпоксидных полимеров с высоким уровнем эксплуатационных свойств.

Ускорение процессов структурирования фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера (режим II) вследствие повышения его степени конверсии в среднем на 4 – 9 %, как

правило, приводит к повышению уровня деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств разработанных фурано-эпоксидных систем.

Таблица 3

Сорбционные свойства исследованных фурано-эпоксидных систем

Состав	w , масс. %	$D \cdot 10^{10}$ м ² /с	S кг/м ³	$P \cdot 10^8$, кг/мс
1	0,15	0,045	22,8	0,010
	0,10	0,028	20,1	0,006
2	0,12	0,050	23,3	0,010
	0,08	0,030	20,5	0,006
3	0,17	0,055	24,8	0,014
	0,10	0,035	21,5	0,007
4	0,09	0,040	20,1	0,008
	0,06	0,023	18,7	0,004
5	0,06	0,035	19,1	0,007
	0,04	0,020	17,5	0,003

Примечание: значение параметров для режимов структурирования: числитель – I; знаменатель – II.

Таким образом, проведенный комплекс расчетно-теоретических и экспериментальных исследований показал эффективность разработанных фурано-эпоксидных полимерных материалов для создания изделий и конструкций, используемых в строительной индустрии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алимухамедов М.Г. Фурановые соединения как мономеры для получения полимеров (обзор) // Пластические массы.- 1995.- № 3.- С. 3 – 5.
2. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах.- М.: Химия, 1987.- 312 с.
3. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.

4. Новиков В.У., Козлов Г.В. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода // Успехи химии,- 2000.-Т.69, № 6.- С.572-599.

5. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Новиков В.У., Липатов Ю.С. Фрактальные свойства сшитых полимерных каркасов // Украинский химический журнал.- 2001.-Т.67, № 3.- С.57- 60.

6. Козлов Г.В., Алов В.З., Липатов Ю.С. Синергетика надмолекулярной организации в аморфном состоянии полимеров // Доповіді НАНУ.- 2001, № 3.- С.150 – 154.

7. Сивергин Ю.М., Киреева С.М. Определение некоторых параметров трехмерной сетки полимеров олигоэфирактрилатов// Пластические массы.-2008, №10,- С.33 – 35.