

Рассоха А. Н., канд. техн. наук, доц.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

rassan@kpi.kharkov.ua

Показано, что модификация фурано-эпоксидных полимеров низкомолекулярным полиизобутиленом, битумом, каменноугольной и госсиполовой смолами (до 10 масс. %) приводит к улучшению (в среднем на 20 – 35 %) прочностных (стойкость к ударным и изгибающим нагрузкам) и эксплуатационных (влагопоглощение) свойств материалов строительного назначения. Эффективность действия модификаторов обусловлена формированием оптимальной структуры фурано-эпоксидного полимера.

Ключевые слова: фурано-эпоксидный полимер, модификация ФАЭД, физико-механические свойства, влагопоглощение.

Фурано-эпоксидные материалы (ФАЭД) находят все более широкое использование в строительной индустрии. Возрастающее применение этих материалов в промышленном и жилищно-гражданском строительстве обусловлено структурными особенностями фурано-эпоксидных полимеров: возможностью получения их как в жидком, так и твердом состоянии, 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 полимерами и другими материалами [1].

Представляло интерес исследовать влияние модификаторов различных типов на комплекс прочностных и эксплуатационных свойств полимерных материалов на основе ФАЭД.

В качестве объектов исследования выбран ФАЭД, представляющий собой продукт термомеханического совмещения фурфуролацетонного мономера ФАМ и эпоксицианового олигомера (ЭО), как правило, марки ЭД-20, в различных массовых соотношениях. Структурирующими агентами служили полиэтиленаоламин (ПЭПА) и аминофенольный отвердитель марки Агидол АФ-2, вводимые в количествах, обеспечивающих максимальную прочность при статическом изгибе отвержденных связующих.

Модификаторами выбраны; каменноугольная смола (КУС), низкомолекулярный полиизобутилен (НМПИБ), госсиполовая смола (ГС) и битум (БН), являющиеся промышленно освоенными материалами и образующие с ФАЭД достаточно диссипативно стабильные (с термодинамической точки зрения) полимерные системы с различным уровнем микрофазового разделе-

ния как в процессе формирования композиции, так и при эксплуатации изделий из них.

Физико-механические свойства и водопоглощение определяли по стандартным лабораторным методикам: - разрушающее напряжение при сжатии σ_c и относительную деформацию сжатия при разрушении ε_c – по ГОСТ 4651-78; разрушающее напряжение при изгибе σ_u и угол прогиба φ - по ГОСТ -17036-71, ударную вязкость a – по ГОСТ -14235-69, водопоглощение w - по ГОСТ - 4650-80. Коэффициент однородности материала K_0 оценивали по результатам статистического анализа испытаний образцов на статический изгиб [2]. Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку составляло не менее 10.

При формировании однородной, гомогенной (однофазной) термодинамически устойчивой смеси реакционноспособных олигомеров на основе ФАЭД и исследованных модификаторов наблюдается уменьшение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG при совмещении ингредиентов [3]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Энтальпия смешения ΔH при отсутствии специфических взаимодействий между компонентами ФАЭД (моно-, дифурфурилиденацетон, эпоксициановый олигомер) и модификаторами (например, сольватация, комплексообразование и др.) оценивается по известной формуле [3,4]:

$$\Delta H = V_m \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2$$

где V_m - молярный объем смеси ингредиентов, δ_i - параметр растворимости i -го ингредиента; φ_i - мольные доли.

Из вышеизложенного следует, что растворение модификаторов в компонентах ФАЭД (мономер ФАМ и ЭО) возможно при примерном

равенстве параметров растворимости модификатора и компонентов связующего σ_s . При этом оптимальную молекулярную массу модификатора M_m с учетом температуры кипения T_k , плотности ρ_m модификатора, а также эмпирической константы $k = 89,12$ Дж/моль К можно оценить по соотношению [4]:

$$M_m = \frac{k \cdot T_k \cdot \rho_m}{\sigma_s^2}$$

Для оценки M_m принимали для исследованных модификаторов средний температурный диапазон кипения 200 – 300 °С, плотность 800 – 1200 кг/м³. Параметр растворимости σ_s для мономера ФАМ и ЭО оценивали по известной методике [5].

Оптимальная молекулярная масса M_m , при которой выбранный модификатор полностью растворяется в связующем с образованием однофазного состава, составляет для мономера ФАМ 49 – 89 г/моль, для ЭО (в случае ЭД-20) 84 – 153 г/моль.

Полученные данные существенно ниже средних молекулярных масс исследованных в данной работе модификаторов связующих на основе ФАЭД (каменноугольной смолы - 800 – 1000 г/моль, битума – 1600 - 1800 г/моль, госсиполовой смолы \approx 1000 г/моль, низкомолекулярного полиизобутилена – 1050 – 1200 г/моль). Вероятно, в фурано-эпоксидном связующем могут частично растворяться только низкомолекулярные фракции (в диапазоне оптимальных M_m) изученных модификаторов.

Таким образом, с позиций термодинамического подхода следует предполагать, что при введении в состав ФАЭД выбранных модифицирующих агентов формируется микрогетерогенная структура полимерной матрицы.

Топологическую структуру густосшитых фурано-эпоксидных аморфных полимеров можно рассматривать как непрерывную трехмерную структуру, состоящую из локальных сгущений (густосшитых «ядер») и разреженных дефектных зон, концентрирующих топологические дефекты [6-8]. Густосшитые участки этой структуры проявляются в виде глобулярных агрегатов с большой плотностью молекулярной упаковки структурированных фурфулиденацетоновых и эпоксидных фрагментов фурано-эпоксидной системы.

С целью направленного регулирования деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств фурано-эпоксидных полимеров целесообразно проводить межструктурную модифика-

цию выбранными материалами (КУС, ГС, НМПИБ, БН), в результате которой добавки-модификаторы оказываются вытесненными из более плотных глобул в рыхло упакованные дефектные зоны, квазиадсорбируясь на поверхности густосшитых «ядер». При этом общая структурная организация фурано-эпоксидного полимера практически не изменяется.

Минимальное количество модификатора C_m (масс. %), необходимого для формирования на поверхности глобулярного образования («ядра») с эффективным диаметром d (мкм) мономолекулярного слоя, можно ориентировочно оценить из соотношения [6]: $d = 0,2/C_m$.

Учитывая, что проведенный ранее морфологический анализ полимерных композиций на основе ФАЭД-20 – ФАЭД-50 показал преимущественное наличие в структуре материала глобул со среднеэффективным диаметром $d = 0,015 - 0,040$ мкм и незначительное количество сферических структурных элементов с диаметром $\approx 1,5 - 2,0$ мкм, то количества исследованных модификаторов для разных уровней их сегрегации (моно-, ди-, тримолекулярный слой) в среднем составляет (табл. 1):

Таблица 1

Необходимое количество структурных модификаторов

Диаметр d , мкм	Количество модификатора C_m (масс. %) при толщине слоя (в молекулах)		
	моно	ди	три
0,015	13,3	26,6	39,9
0,040	5	10	15
1,5	0,13	0,26	0,39
2,0	0,1	0,2	0,3

Таким образом, диапазон оптимальных концентраций модифицирующего агента фурано-эпоксидных полимеров для мономолекулярного слоя находится в интервале 5–13,3 масс. %. Введение большего количества модификаторов (вариант ди- и тримолекулярной квазиадсорбции), как правило, приводит к существенному трансформированию топологической структуры фурано-эпоксидных полимеров.

В табл. 1 представлены некоторые деформационно-прочностные и эксплуатационные свойства исходных и модифицированных фурано-эпоксидных материалов.

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 2, свидетельствует о том, что структурная модификация полимеров на основе ФАЭД приводит к повышению прочности при сжатии (в среднем на 5 - 8 %), изгибе (до 18 %), ударной вязкости (до 38 %), улучшению деформационных параметров системы (ϵ_c , φ), снижению водопоглощения, т.е. улучшению эксплуатационной стабильности материала.

Таблица 2

Свойства исследованных фурано-эпоксидных материалов

Материал	σ_c , МПа	ε_c , %	σ_u , МПа	φ , град	a , кДж/м ²	w , % масс	K_0
ФАЭД-50(20)+АФ-2	102,5	0,9	75,0	11,5	4,5	0,4	0,78
	110,2	0,7	81,2	11,0	4,0	0,2	0,83
ФАЭД-50(20)+КУС+АФ-2	110,4	1,3	88,7	13,7	6,2	0,2	0,84
	116,5	1,0	95,5	13,2	5,8	0,1	0,88
ФАЭД-50(20)+НМПИБ+АФ-2	106,8	1,3	87,2	14,1	5,9	0,15	0,82
	110,5	1,1	89,8	13,5	5,3	0,05	0,86
ФАЭД-50(20)+ГС+АФ-2	105,9	1,0	80,9	12,8	5,5	0,25	0,80
	114,5	0,9	85,5	12,5	5,2	0,15	0,84
ФАЭД-50(20)+БН+АФ-2	104,5	1,0	79,8	12,4	5,3	0,2	0,80
	114,0	1,0	83,7	12,2	5,0	0,1	0,82

Примечание: значение параметров для следующих режимов структурирования: числитель – I - температура $\approx 20^\circ\text{C}$ в течение 28 сут; знаменатель - II. - - выдержка при комнатных условиях ($\approx 20^\circ\text{C}$) в течение 24 ч; термообработка при 60°C – 2 ч и 80°C – 6 ч.

По результатам физико-механических испытаний, позволяющим также определить коэффициент Пуассона μ , для исходных и модифицированных фурано-эпоксидных полимеров можно оценить (табл. 3) величины фрактальной размерности поверхности разрушения для хрупкого d_p^{xp} и вязкого $d_p^{вз}$ типов разрушения, размерности областей избыточной локализации энергии D_f , доли флуктуационного свободного объема f по известным соотношениям [9]:

$$d_p^{xp} = \frac{10 \cdot (1 + \mu)}{7 - 3\mu}; \quad d_p^{вз} = \frac{2 \cdot (1 + 4\mu)}{1 + 2\mu};$$

$$D_f = \frac{2 \cdot (1 - \mu)}{1 - 2\mu}; \quad f = K \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu},$$

где d - размерность евклидова пространства, равная в данном случае 3; K - константа, принятая равной примерно 0,012 [9].

Анализ данных, приведенных в табл. 3, свидетельствует о фрактальности структуры исходных и модифицированных (КУС, БН, ГС, НМПИБ) фурано-эпоксидных полимеров ($d_H = 2,6 - 2,7$). Структурирующий агент (ПЭПА, Агидол АФ-2) существенного влияния на d_H не оказывают. Поверхность разрушения исследованных образцов при низких (не более 40°C) и повышенных (более 60°C) температурах эксплуатации характеризуется незначительным уровнем фрактальности $d_p^{xp} = 2,13 - 2,3$ и $d_p^{вз} = 2,75 - 2,84$. При этом в случае хрупкого разрушения поверхность образца в зоне разрушения практически плоская, а при вязком – имеет высокую неоднородность структуры.

Таблица 3

Характеристика поверхности разрушения и структурных параметров материалов

Материал	μ	d_H	d_p^{xp}	$d_p^{вз}$	D_f	f
ФАЭД-50(20)+ПЭПА	0,30	2,60	2,13	2,75	3,50	0,039
ФАЭД-50(20)+АФ-2	0,30	2,60	2,13	2,75	3,50	0,039
ФАЭД-50(20)+КУС+ПЭПА	0,35	2,70	2,27	2,82	4,33	0,054
ФАЭД-50(20)+КУС+АФ-2	0,33	2,66	2,21	2,79	3,72	0,047
ФАЭД-50(20)+БН+ПЭПА	0,34	2,68	2,24	2,81	4,00	0,052
ФАЭД-50(20)+БН+АФ-2	0,32	2,64	2,18	2,78	3,78	0,044
ФАЭД-50(20)+ГС+ПЭПА	0,35	2,70	2,27	2,82	4,33	0,054
ФАЭД-50(20)+ГС+АФ-2	0,33	2,66	2,21	2,79	3,72	0,047
ФАЭД-50(20)+НМПИБ+ПЭПА	0,36	2,72	2,30	2,84	4,57	0,058
ФАЭД-50(20)+НМПИБ+АФ-2	0,33	2,66	2,21	2,79	3,72	0,047

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 2, свидетельствует о том, что структурная модификация полимеров на основе ФАЭД приводит к повышению прочности при сжатии (в среднем на 5 - 8 %), изгибе (до 18 %), ударной вязкости (до 38 %), улучшению деформационных параметров системы (ε_s), сниже-

нию водопоглощения, т.е. улучшению эксплуатационной стабильности материала.

Размерность областей локализации избыточной энергии D_f , в первом приближении равная показателю статистической гибкости полимерной цепи C_∞ [10], находится в пределах

3,5 – 4,57. Это позволяет оценить величину вектора Бюргерса b [11]: 33,8 – 38,6 нм.

Свободный флуктуационный объем f , характеризующий степень неупорядоченности структуры полимерной матрицы и скорость молекулярных перегруппировок, для исследованных фурано-эпоксидных композиций составляет 0,039 – 0,058. При этом анализ структуры изучаемых систем в рамках кластерной модели [9] показывает, что постоянная компонента флуктуационного объема $f_{\text{пост}}$, связанная с областями узлов химической сшивки равна 0,024 [12], а переменная составляющая $f_{\text{пер}}$, характеризующая кластерную сетку физических зацеплений и обуславливающая упругость материала, его локальную пластичность, существенно зависит от химической природы модификаторов. Для исходных фурано-эпоксидных полимеров отношение $f / f_{\text{пер}}$ равно 1,625, а при введении модификаторов увеличивается до 1,958 – 2,417.

Изменение энтропии структуры исследованных материалов ΔS , обусловленное относительным флуктуационным объемом f , определенное согласно [9] по соотношению $\Delta S = (3 - 5)Rf \ln f$, для немодифицированных ФАЭД равно – 3,15 – 5,27 Дж/кг моль, а в случае структурной модификации находится в интервале – 3,66 – 6,86 Дж/кг моль.

Таким образом, проведенный комплекс экспериментальных и расчетно-теоретических исследований по структурной модификации фурано-эпоксидных полимеров строительного назначения выбранными модификаторами (КУС, БН, ГС, НМПИБ) позволяет разработать композиты с высоким уровнем прочностных, технологических и эксплуатационных свойств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кандырин Л. Б., Усольцев Б.Е., Кожевников В.С. и др. Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол // Пластические массы.- 2000.- № 7.- С. 34 – 37.
2. Патуроев В.В. Полимербетоны / НИИ бетона и железобетона .- М.: Стройиздат, 1987.- 286 с..
3. Полимерные смеси Т.1 и 2 / Под ред. Д.Пола и С. Ньюмена.- Пер. с англ., М.: Мир, 1981.- 550 и 543 с.
4. Гарькина И.А. Модификаторы для серных композитов специального назначения // Химия и химическая технология.- 2008.- Т.51.- Вып. 5 .- С.70 – 75.

5. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина.- М.: Химия, 1976.- 415 с.

6 . Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров.- М.: Химия, 1971.- 364 с.

7 . Хозин В.Г., Мурафа А.В., Череватский А.М. Принципы усиления эпоксидных связующих // Механика композитных материалов.- 1987.- № 1.- С. 130 -135.

8. Лоскутов А.И., Загребенникова М.П., Арсеньева П.А. Электронно-микроскопические исследования структуры эпоксидных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. - 1974.- Т.16.- № 5.- С. 334 – 335.

9. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Обобщенная фрактальная модель процесса текучести аморфных стеклообразных полимеров // Механика композиционных материалов и конструкций.- 2008.-Т.14,- № 2.- С.174 – 187.

10 . Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров.- СПб: Химия, 1992.- 384 с.

11. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. О природе корреляций между упругими модулями и температурой стеклования аморфных полимеров // Физика и химия стекла.-1993.-Т.19,-№4.- С.593-601.

12. Белоусов В.Н., Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Флуктуационный объем и структура полимеров // Украинский химический журнал.- 1996.- Т.62.-№1.- С.62 – 65.