

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н., Титарев А.В., Одинцова Е.В., Храмова Т.И.

**ВЛИЯНИЕ АГРЕГИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ УПРУГОСТИ И СТРУКТУРУ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Фурано-эпоксидные композиционные материалы находят все более широкое использование в различных отраслях науки, техники, индустрии. Возрастающее применение этих материалов, например, 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 другими полимерами. Однако не достаточно полно изучен вопрос влияния структурных особенностей на комплекс упругих характеристик фурано-эпоксидных композиционных материалов.

Фундаментальный подход к оценке эффективных параметров упругости гетерогенных систем с помощью вариационных принципов без конкретизации геометрии элементов композитной среды приведен в работе [1].

Представляло интерес исследовать влияние агрегирования (кластерообразования) кварцевого песка на структуру и комплекс параметров упругости фурано-эпоксидных композиционных материалов

В качестве объекта исследования использован фурано-эпоксидный реакционноспособный олигомер марки ФАЭД-50(20), отвержденный аминофенольным отвердителем марки Агидол АФ-2. Наполнителем служил кварцевый песок (КП) различного фракционного состава. Структурирование олигомера проводили по режиму: 20 °С – 24 час, 80 °С – 5 час. Скорость охлаждения образцов составляла в среднем 1–2 °С/мин. Поверхность наполнителя обрабатывали путем совместного помола в шаровой мельнице КП и модификатора. В качестве модификаторов выбраны хлориды некоторых металлов (алюминия, кобальта, железа – обозначение НП соответственно КПА, КПК, КПЖ), являющиеся катализаторами структурирования катионного типа фурфурилиденацетонов, и высокомолекулярные соединения, выбранные из ряда полиацеталей – поливинилбутираль (ПВБ), поливинилбутиральфурфураль (ПВБФ).

Определение деформационно-прочностных свойств фурано-эпоксидных композитов осуществлялось в соответствии со стандартными методиками. Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку 5–7. Коэффициент вариации  $w$  (%) анализируемых параметров находился в пределах 2,8–5,1.

Оценку влияния агрегирования дисперсного наполнителя на структуру (рис. 1) и параметры (модуль Юнга  $E$ , объемный модуль  $K$ , модуль упругости при сдвиге  $G$ , коэффициент Пуассона  $\mu$ ) фурано-эпоксидных композитов осуществляли в рамках известной модели полимерного композиционного материала [2], позволяющей с определенной степенью надежности и достоверности осуществить фрактальный и перколяционный анализ структуры исследованы композитов.

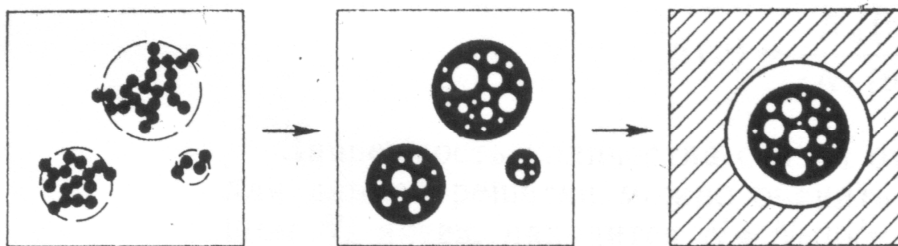


Рисунок 1 – Структура композита в рамках расчетной модели (черный цвет соответствует материалу наполнителя, белый – связующего, заштрихованная среда с эффективными характеристиками)

$$K = K_m + \frac{v'(K_f - K_m)}{1 + (1 - v') \cdot R_m \cdot (K_f - K_m) + R}; \quad G = G_m + \frac{v'(G_f - G_m)}{1 + (1 - v') \cdot Q_m \cdot (G_f - G_m) + Q},$$

где  $R_i = \frac{3}{3K_i + 4G_i}$ ;  $R = \frac{\beta(1 - \nu)/\nu}{1 + R_f \cdot (K_m - K_f)}$ ;  $Q_i = \frac{6(K_i + 2G_i)}{5G_i(3K_i + 4G_i)}$ ;  $Q = \frac{\beta(1 - \nu)/\nu}{1 + Q_f \cdot (G_m - G_f)}$ .

Объемную концентрацию агломератов (кластеров)  $v'$  можно оценить из соотношения

$$v' = v + \beta \cdot (1 - v).$$

Структурный параметр среды  $\beta$  характеризует связность матрицы – отношение количества связующего в стесненном состоянии, в котором деформация затруднена вследствие наличия жесткой структуры, к общему его количеству. Данный параметр можно оценить, исходя из соотношений, учитывающих количество связей между частицами наполнителя в единице объема  $N_c$  при его текущей и пороговой концентрации (соответственно  $v$  и  $v_\infty$ ).

$$\beta(v) = \frac{N_c(v) \cdot (1 - v_\infty)}{N_c(v_\infty) \cdot (1 - v)}, \quad N_c = 2 \cdot \left(\frac{6}{\pi}\right)^2 \cdot N_o \cdot v^2,$$

где  $N_o = 10^4$  – количество узлов в рассматриваемой решеточной модели [2].

Соотношение между анализируемыми упругими характеристиками фурано-эпоксидных композитов имеет вид:

$$E = \frac{9KG}{3K + G}; \quad K = \frac{E}{3 - 6\mu}; \quad G = \frac{E}{2 + 2\mu}.$$

Расчетно-теоретические и экспериментальные данные, характеризующих структурные и упругие параметры исследованных полимерных систем в зависимости от степени наполнения, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Параметры упругости исследованных фурано-эпоксидных композитов

v, об. %	v', об. %	$\beta$	K, МПа	G, МПа	E, МПа		w, %
					расчет	эксперимент	
0	0	0	2292	1058	2750	2750	2,8
4	4,9	0,0095	2447	1161	3006	2990	3,2
8	11,6	0,0397	2662	1318	3394	3300	3,3
16	30,6	0,1740	3319	1903	4794	4650	3,5
19	39,6	0,2544	3675	2289	5687	5500	4,2
26	64,6	0,5216	4887	4147	9698	9200	4,5
34	100	1	7628	21186	33003	30000	5,1

Величины, обратные модулю Юнга  $E$ , объемному  $K$  и сдвиговому  $G$  модулям исследованных композитных систем, характеризующие ползучесть материала под влиянием внешнего механического воздействия, являются параметрами податливости фурано-эпоксидных композитов при различных типах нагружения – соответственно  $J$ ,  $J_K$ ,  $J_G$  (табл. 2).

Таблица 2 – Податливость фурано-эпоксидных композиционных материалов

v, об. %	$J_K, 10^{-5}, \text{МПа}^{-1}$	$J_G, 10^{-5}, \text{МПа}^{-1}$	$J, 10^{-5}, \text{МПа}^{-1}$		w, %
			расчет	эксперимент	
0	43,63	94,51	36,36	36,36	2,8
4	40,86	86,13	33,26	33,44	3,2
8	37,56	75,87	29,46	30,30	3,3
16	30,12	52,54	20,85	21,50	3,5
19	27,21	43,68	17,58	18,18	4,2
26	20,46	24,11	10,31	10,86	4,5
34	13,1	4,72	3,03	3,33	5,1

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, свидетельствует о существенном влиянии уровня агрегации частиц дисперсного наполнителя (кварцевого песка) на упругие характеристики исследованных фурано-эпоксидных композитов. Причем имеет место хорошее совпадение расчетно-теоретических и экспериментальных значений модуля Юнга разработанных фурано-эпоксидных материалов.

С увеличением степени наполнения (выше 25 об. %) погрешность между этими значениями увеличивается, что, по-видимому, обусловлено формированием структуры композита с большим количеством элементов различного уровня иерархии. Увеличение содержания КП (выше 35 об. %) приводит к существенному расхождению расчетных и экспериментальных данных анализируемых упругих параметров. Существенной особенностью структуры исследованных фурано-эпоксидных композитов является перенная связность фазы агломератов (кластеров) в зависимости от объемного их содержания.

Проведенный анализ позволяет оценить критическую концентрацию наполнителя, которая в данном случае соответствует пороговой объемной концентрации сфер, случайно распределенных в узлах плоской квадратной решетки.

Критическая концентрация дисперсного наполнителя, способного к агрегированию в фурано-эпоксидной матрице, в реальных условиях зависит также от значительного количества геометрических (форма частиц НП, полидисперсность, геометрические особенности поверхности частиц), физико-химических и химических, (состояние поверхности НП) технологических и других факторов, оказывающих существенное влияние на комплекс упругих параметров исследованных композитов.

При формировании дисперсно-наполненных фурано-эпоксидных композитов, как правило, происходит агрегация частиц НП в более крупные агрегаты, определяющие в значительной мере структуру и свойства композиционного материала [3].

Среди моделей агрегации НП выделяют: модель «ограниченная диффузией агрегация» – DLA – (модель Витгера-Сандера); модель «ограниченная диффузией кластерная агрегация» – DLCA – (кластер-кластерная агрегация). Фрактальная размерность  $d_k$  каркаса частиц КП может служить характеристикой степени агрегации частиц наполнителя [3].

Проведена оценка механизма формирования кластеров фрактальной структуры из исследованных наполнителей (исходных и модифицированных) в фурано-эпоксидных композиционных системах.

Определение фрактальной размерности  $d_k$  каркаса частиц кварцевого песка (исходного и модифицированного), модели генерации фрактальной структуры в композитных системах проводилось с использованием данных об ударной вязкости  $a$  (кДж/м<sup>2</sup>) исследованных фурано-эпоксидных композитов, определяемой жесткостью критического дефекта  $a_{кр}$  (мм), уровнем пластичности матрицы и степенью агрегации частиц наполнителя при его различном содержании  $\varphi$  [4]:

$$a \approx \frac{2,9(3 - d_k)}{a_{кр}}$$

Для оценки длины критического структурного дефекта  $a_{кр}$  использовано модифицированное уравнение Брауна в соответствии с методикой работ [4]. Вероятность прилипания частиц  $P$  при формировании фрактального кластера, определяемая потенциалом взаимодействия между частицами КП, в первом приближении оценивалась по известным методикам.

Таблица 3 – Данные фрактального анализа агрегации НП

Композит	$\varphi$ , масс. %	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	$w$ , %	$a_{кр}$ , мм	$d_k$	$P$	Модель агрегации
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП	35	7,5	10	0,15	2,61	0,12	DLA
	75	4,0	14	0,10	2,86	0,10	DLA
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПА	35	10,5	8	0,16	2,42	0,63	DLA
	75	6,8	12	0,10	2,77	0,11	DLA
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПЖ	35	9,5	10	0,15	2,51	0,33	DLA
	75	6,0	13	0,10	2,79	0,10	DLA
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПК	35	10,0	11	0,17	2,41	0,63	DLA
	75	6,5	15	0,12	2,73	0,11	DLA
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП(ПВБ)	35	12,5	9	0,16	2,31	0,75	DLA
	75	8,5	12	0,10	2,71	0,11	DLA
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП(ПВБФ)	35	13,0	9	0,17	2,24	0,85	DLA
	75	9,0	12	0,12	2,63	0,12	DLA

Примечание:  $\varphi$  – массовая концентрация наполнителя.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, свидетельствует, что значения фрактальной размерности агрегатов частиц исследованных НП в фурано-эпоксидных композитах (2,24–2,86) близки к размерностям фрактальных кластеров, полученных в рамках модели Виттена-Сандера.

По результатам механических испытаний при известном коэффициенте Пуассона  $\mu$  фурано-эпоксидных композитов можно также оценить (табл. 4) величины фрактальной размерности поверхности разрушения для хрупкого  $d_p^{xp}$  и вязкого  $d_p^{вяз}$  типов разрушения, размерности областей избыточной локализации энергии  $D_f$ , доли флуктуационного свободного объема  $f$  по известным соотношениям [5]:

$$d_p^{xp} = \frac{10 \cdot (1 + \mu)}{7 - 3\mu}; \quad d_p^{вяз} = \frac{2 \cdot (1 + 4\mu)}{1 + 2\mu}; \quad D_f = \frac{2 \cdot (1 - \mu)}{1 - 2\mu}; \quad f = K \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu},$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, равная в данном случае 3;  $K$  – константа, принятая равной примерно 0,012.

Таблица 4 – Фрактальный анализ фурано-эпоксидных композитов

Композит	$\nu$ , об. %	$\mu$	$d_k$	$d_p^{xp}$	$d_p^{вяз}$	$D_f$	$f$
ФАЭД-50(20)+АФ-2	–	0,30	–	2,13	2,75	3,50	0,039
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП	4	0,29	2,42	2,10	2,73	3,38	0,037
	8	0,29	2,48	2,10	2,73	3,38	0,037
	16	0,28	2,53	2,08	2,72	3,27	0,035
	19	0,28	2,53	2,08	2,72	3,27	0,035
	26	0,27	2,60	2,05	2,70	3,17	0,033
	34	0,26	2,72	2,03	2,68	3,08	0,031
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПА	26	0,27	2,48	2,05	2,70	3,17	0,033
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП(ПВБФ)	26	0,28	2,53	2,08	2,72	3,27	0,035

Анализ данных, приведенных в табл. 4, свидетельствует о фрактальности структуры исследованных фурано-эпоксидных композиционных материалов ( $d_k = 2,42–2,72$ ). Поверхность разрушения композитов при низких (не более 40 °С) и повышенных (более 60 °С) температурах эксплуатации характеризуется незначительным уровнем фрактальности  $d_p^{xp} = 2,03–2,10$  и  $d_p^{вяз} = 2,68–2,73$ . При этом в случае хрупкого разрушения поверхность образца в зоне разрушения практически плоская, а при вязком – имеет достаточно высокую неоднородность структуры, что подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

Размерность областей локализации избыточной энергии  $D_f$ , в первом приближении равная несколько ниже среднего значения показателя статистической гибкости полимерной цепи  $C_\infty$ , и находится в пределах 3,08–3,5

В рамках модельных представлений в качестве простейшего элемента структуры бесконечного перколяционного кластера в композите целесообразно выделить цепочку из частиц наполнителя, связанных между собой тонким слоем фурано-эпоксидной матрицы.

Как правило, выделяют [6] четыре основных типа структурных элементов (рис. 2), характеризующихся определенными универсальными критическими индексами: цепочка из частиц кварцевого песка (рис. 2а), объединенных между собой упрочненными пленочными прослойками полимера (индекс  $\beta_3$ ); ячейка (рис. 2б), образованная цепочными элементами (индекс  $\nu_3$ ); структурный каркас (рис. 2в), сформированный из цепочных и ячеистых элементов (индекс  $t_3$ ); структурный каркас (рис. 2г), сформированный в основном из ячеистых элементов (индекс  $\gamma_3$  – характеризует тупиковые ветви бесконечного перколяционного кластера).

Критические индексы [7] связаны с фрактальной размерностью структуры композита  $d_f$  определенными зависимостями и для исследованных фурано-эпоксидных композитов приведены в табл. 5.

$$\beta_3 = \frac{1}{d_k}; \nu_3 = \frac{2}{d_k}; \gamma_3 = \frac{3}{d_k}; t_3 = \frac{4}{d_k}.$$

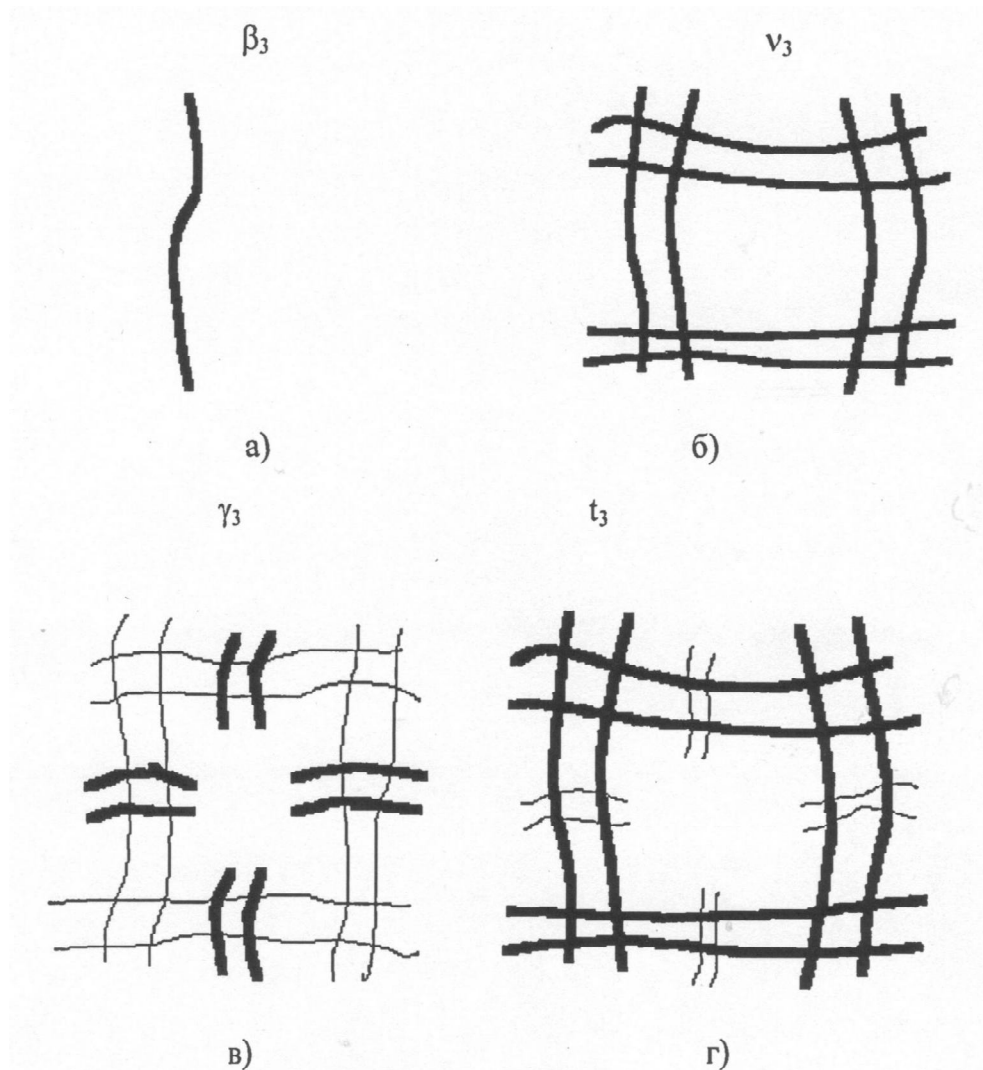


Рисунок 2 – Топологическая модель структуры фурано-эпоксидных композитов

Таблица 5 – Универсальные критические индексы структуры бесконечного перколяционного кластера

$\nu$ , об. %	$d_k$	$\beta_3$	$\nu_3$	$\gamma_3$	$t_3$
4	2,42	0,413	0,826	1,239	1,652
8	2,48	0,403	0,806	1,209	1,612
16	2,53	0,395	0,790	1,185	1,580
19	2,57	0,389	0,778	1,167	1,556
26	2,60	0,385	0,770	1,155	1,540
34	2,72	0,368	0,736	1,104	1,472

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что перколяционный кластер, состоящий из неупорядоченно-распределенных в фурано-эпоксидной матрице дисперсных частиц КП, имеет фрактальную структуру со средней размерностью 2,44.

Критические индексы, выступающие при анализе деформационно-прочностных свойств фурано-эпоксидных полимерных композитов в качестве интегральных универсальных показателей состояний, могут эффективно применяться при прогнозировании вновь разрабатываемых композиционных систем.

Модуль упругості Юнга  $E$  в рамках перколяційного підходу може характеризуватися індексом  $t$ , який для досліджуваних композитів варіюється в інтервалі 1,472–1,652. С увеличением содержания кварцевого песка в материале формируется более плотный структурный каркас из частиц наполнителя.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено существенное влияние уровня агрегирования дисперсного наполнителя (кварцевого песка) на комплекс упругих свойств фурано-эпоксидных композиционных материалов, рекомендованных к применению в качестве конструкционных и защитных покрытий в строительной индустрии.

### Литература

1. Hashin Z., Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. // J. Mech. Phys. Solids. – 1963. – V. 11. – P. 127–140.
2. Дзенис Ю.А. Влияние агрегирования жесткого дисперсного наполнителя на характеристики упругости полимерного композита // Механика композитных материалов. – 1986. – Т. 1. – С. 14–22.
3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ агрегации частиц наполнителя в полимерных композитах // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2003. – Т. 9. – №13. – С. 398–447.
4. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Ударная прочность и размер критического дефекта полиблочного полиарилатариленсульфоноксидного сополимера // Высокомолек. соедин., Сер. Б. – 1984. – Т. 26. – № 8. – С. 563–566.
5. 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.
6. 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.
7. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. – М.: Министерство обороны СССР, 1991. – 404 с.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М., Титарів О. В., Одинцова О.В., Храмова Т.І.

### **ВПЛИВ АГРЕГУВАННЯ ВИСОКОМОДУЛЬНОГО ДИСПЕРСНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ПАРАМЕТРИ ПРУЖНОСТІ ТА СТРУКТУРУ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

Проведено аналіз впливу ступеню агрегації дисперсного наповнювача (кварцевого піску) на пружні характеристики фурано-епоксидних композитів.

Здійснено фрактальний та перколяційний аналіз структури фурано-епоксидних композитів, наповнених кварцевим піском.

Rassokha A.N., Cherkashyna A.N., Tytarev A.V., Odinzova E.V., Chramova T.I.

### **INFLUENCE OF AGGREGATING STRENGTH HIGH DISPERSE FILLER ON THE ELASTIC PARAMETERS AND THE STRUCTURE OF FURAN-EPOXY COMPOSITES**

Analysis of disperse filler (quartz sand) aggregating influence on the furan-epoxy composites elastic parameters is investigated.

Fractal and percolation analysis of structure of furan-epoxy composites filled with quartz sand is performed.