

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

СТРУКТУРНЫЕ И СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Структура полимерных композиционных материалов, в том числе и фурано-эпоксидных, в значительной мере определяется физическими и структурно-реологическими характеристиками дисперсных наполнителей [1,2].

В рамках перколяционного подхода (теории протекания) [3–5] целесообразно проанализировать структурные и структурно-реологические характеристики условно монодисперсных систем (кварцевого песка – КП, каолина – КН, периклаза – ПК, карбоната кальция – КК) со средним диаметром частиц D (при фиксированном размере межчастичных контактов d).

Представляло интерес расчетно-теоретическим и экспериментальным путем исследовать структурные и структурно-реологические свойства дисперсных систем (КП, КН, ПК, КК), применяемых в качестве наполнителей фурано-эпоксидных композиционных материалов [6].

Учитывался тот факт, что в единице объема содержится определенное количество частиц N , определяемое соотношением:

$$N = \frac{6(1-\Pi)}{\pi D^3},$$

где Π – пористость дисперсной системы (наполнителя), об. доли.

При определенном среднем координационном числе Z проводилась оценка относительной объемной плотности упаковки частиц V , удельной поверхности системы S_o , количества контактов N_c и площади межчастичных контактов в единичном объеме S_{oc} , высоты межчастичных контактов частиц наполнителя h , высоты шарового сегмента h_o , приходящегося на один контакт, нормальной деформации частиц дисперсного наполнителя h/D .

$$V = 1 - \Pi = \frac{(1 - 2/Z)^2}{\left[8 \cdot \left(\frac{1,077 - 1}{Z - Z^{-1,16}} \right) \cdot \left(0,5 - \frac{h}{D^3} \right) \right]}; \quad \frac{h}{D} = \frac{h_o}{D - 4 \cdot (h_o/D)^2 \cdot (1,5 - h_o/D)/3};$$

$$\frac{h_o}{D} = \frac{\left[1 - \left(1 - d^2/D^2 \right)^{0,5} \right]}{2}; \quad S_o = 6 \cdot (1 - \Pi) \cdot \frac{\{ 1 - Z \cdot [h_o/D - d/D(h_o - h)/D] \}}{D};$$

$$N_c = \frac{3 \cdot Z \cdot (1 - \Pi)}{\pi D^3}; \quad S_{oc} = \frac{3Z \cdot (1 - \Pi) \cdot d^2}{4D^3}.$$

Оценка среднего расстояния между центрами частиц наполнителя с учетом плотности упаковки проводилась в соответствии с зависимостью [7]:

$$L = \frac{1,19 \cdot D}{V^{1/3}}$$

Средняя нормальная деформация частиц наполнителя в зоне контакта h/D при высокой степени наполнения и значительной величине координационного числа ($7,3 \leq Z \leq 14$) в первом приближении составляет $h/D = (z - 7,3)/158$ [4].

В свободном состоянии при $d = 0$ высота межчастичных контактов h , нормальная деформация частиц h/D (до $Z \leq 7,3$) и ряд других параметров анализируемой модели (h_o, S_{oc}) практически равны нулю. Среднее координационное число Z , характеризующее число частиц, с которыми центральная частица контактирует в первой координационной зоне в рамках рассматриваемого подхода в значительной мере

определяет относительную объемную упаковку частиц наполнителя V , пористость дисперсной системы в свободном состоянии Π и другие анализируемые характеристики (табл. 1).

Таблица 1 – Структурные параметры дисперсных наполнителей в свободном состоянии

Z	V, об. доли	Π , об. доли	D, мкм	S_o , мкм ² /мкг	N_c	L, мкм	D/L	h/D
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,64	0,157	0,843	0,1	9,42	396	0,221	0,452	–
			1	0,942	0,396	2,205	0,453	–
			10	0,094	$0,4 \cdot 10^{-3}$	22,06	0,453	–
			50	0,019	$3,1 \cdot 10^{-6}$	110,29	0,453	–
			100	0,009	$0,4 \cdot 10^{-6}$	220,6	0,453	–
			500	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	1102,9	0,453	–
			1000	$9,42 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	2205,7	0,453	–
3	0,239	0,761	0,1	14,34	685	0,190	0,526	–
			1	1,343	0,685	1,917	0,522	–
			10	0,143	$0,7 \cdot 10^{-3}$	19,17	0,522	–
			50	0,029	$5,5 \cdot 10^{-6}$	95,87	0,521	–
			100	0,014	$0,7 \cdot 10^{-6}$	191,75	0,522	–
			500	0,003	$5,5 \cdot 10^{-9}$	958,75	0,521	–
			1000	0,001	$0,7 \cdot 10^{-9}$	1917,5	0,522	–
4	0,399	0,601	0,1	23,94	1525	0,162	0,617	–
			1	2,394	1,525	1,616	0,619	–
			10	0,239	$1,5 \cdot 10^{-3}$	11,41	0,619	–
			50	0,048	$12,2 \cdot 10^{-6}$	80,82	0,619	–
			100	0,024	$1,5 \cdot 10^{-3}$	161,64	0,619	–
			500	0,005	$12,2 \cdot 10^{-9}$	808,2	0,619	–
			1000	0,002	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1616,4	0,619	–
5	0,498	0,501	0,1	29,94	2384	0,151	0,662	–
			1	2,994	2,384	1,501	0,666	–
			10	0,299	$2,4 \cdot 10^{-3}$	15,01	0,666	–
			50	0,06	$19,1 \cdot 10^{-6}$	75,07	0,666	–
			100	0,03	$2,4 \cdot 10^{-6}$	150,14	0,666	–
			500	0,006	$19,1 \cdot 10^{-9}$	750,69	0,666	–
			1000	0,003	$2,4 \cdot 10^{-9}$	1501,4	0,666	–
6	0,574	0,426	0,1	34,44	3290	0,143	0,699	–
			1	3,444	3,29	1,43	0,699	–
			10	0,344	$3,3 \cdot 10^{-3}$	14,32	0,699	–
			50	0,069	$26,3 \cdot 10^{-6}$	71,59	0,699	–
			100	0,034	$3,3 \cdot 10^{-6}$	143,18	0,699	–
			500	0,007	$26,3 \cdot 10^{-9}$	759,92	0,699	–
			1000	0,004	$3,3 \cdot 10^{-9}$	1431,8	0,699	–
7	0,614	0,386	0,1	36,84	4106	0,140	0,714	–
			1	3,684	4,106	1,4	0,714	–
			10	0,368	$4,1 \cdot 10^{-3}$	14,0	0,714	–
			50	0,074	$32,8 \cdot 10^{-6}$	70,0	0,714	–
			100	0,037	$4,1 \cdot 10^{-6}$	140,01	0,714	–
			500	0,007	$32,8 \cdot 10^{-9}$	700,08	0,714	–
			1000	0,004	$4,1 \cdot 10^{-9}$	1400,2	0,714	–
8	0,653	0,347	0,1	39,18	4991	0,137	0,730	0,0044
			1	3,919	4,991	1,372	0,729	0,0044
			10	0,392	$5,0 \cdot 10^{-6}$	13,72	0,729	0,0044
			50	0,078	$39,9 \cdot 10^{-3}$	48,43	0,729	0,0044
			100	0,039	$5,0 \cdot 10^{-6}$	137,16	0,729	0,0044
			500	0,008	$5,0 \cdot 10^{-9}$	483,29	0,729	0,0044
			1000	0,004	$5,0 \cdot 10^{-9}$	1371,6	0,729	0,0044

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	0,706	0,294	0,1	42,36	7358	0,134	0,746	0,0297
			1	4,236	8,094	1,336	0,748	0,0297
			10	0,424	$8,1 \cdot 10^{-3}$	13,36	0,748	0,0297
			50	0,085	$64,7 \cdot 10^{-7}$	66,82	0,748	0,0297
			100	0,042	$8,1 \cdot 10^{-6}$	133,65	0,748	0,0297
			500	0,008	$64,7 \cdot 10^{-9}$	668,24	0,748	0,0297
			1000	0,004	$8,1 \cdot 10^{-9}$	1336,5	0,748	0,0297
14	0,766	0,234	0,1	45,96	10246	0,130	0,769	0,0424
			1	4,596	10,246	1,3	0,769	0,0424
			10	0,460	$10,2 \cdot 10^{-3}$	13,01	0,769	0,0424
			50	0,092	$82,0 \cdot 10^{-6}$	65,03	0,769	0,0424
			100	0,046	$10,2 \cdot 10^{-6}$	130,05	0,769	0,0424
			500	0,009	$82,6 \cdot 10^{-9}$	650,27	0,769	0,0424
			1000	0,005	$10,2 \cdot 10^{-9}$	1300,5	0,769	0,0424

Значение параметра Z определяется типом решетки. Для правильных пространственных решеток, к которым относятся гексагональная, кубическая (простая, объемно центрированная и гранецентрированная), тетраэдрическая, а также для первичного бесконечного перколяционного кластера координационные числа Z являются известными величинами (табл. 2)

Таблица 2 – Параметры пространственных решеток

Тип решетки	Координационное число Z
Первичный бесконечный перколяционный кластер	2,64
–	3
Тетраэдрическая	4
–	5
Простая кубическая	6
–	7
Объемно центрированная кубическая	8
Гексагональная, гранецентрированная кубическая	12
–	14

Для оценки реологических параметров дисперсных наполнителей целесообразно применять параметры "уплотняемость" и "индекс трения", при определении которых дисперсная система оценивается в двух разных состояниях – при свободной насыпке и после уплотнения [2].

Определение структурно-реологических свойств исследованных дисперсных наполнителей различного фракционного состава – истинной ρ и насыпной $\rho_{нас}$ плотности, коэффициента заполнения объема φ_m , пористости ε , плотности после уплотнения ρ_y , уплотняемости U , индекса трения I , угла естественного откоса α осуществлялась по известным методикам [2]. Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку: 15–20 (табл. 3).

Анализ данных табл. 2 и табл. 3, полученных расчетно-теоретическим и экспериментальным путем, свидетельствует об определенном расхождении анализируемых параметров. Одной из существенных причин выявленного факта является значительная полидисперсность исследованных наполнителей (гранулометрический состав данных дисперсных систем приведен в табл. 4).

Таблица 3 – Структурно-реологические свойства исследованных наполнителей фракции менее 125 мкм (дисперсионная среда – воздух)

Наполнитель	ρ , кг/м ³	$\rho_{нас}$, кг/м ³	φ_m	ε , %	ρ_{y2} , кг/м ³	Y	I	α , град
КП	2650	1157	0,44	56	1380	0,162	1,193	<u>33,6</u> 22,5
КН	2580	880	0,34	66	985	0,107	1,119	42
ПК	3800	1970	0,52	48	2110	0,066	1,071	21
КК	2710	960	0,35	64	1182	0,188	1,231	49

Примечание: знаменатель – угол естественного откоса при падении дисперсного материала с высоты 1 м.

Таблица 4 – Гранулометрический состав систем (фракция менее 125 мкм)

Размер частиц, мкм	КП	КН	КК	ПК
– менее 1,5	1,9	13,7	0	0,5
– 1,5–3,0	1,7	8,7	0	1,2
– 3–5	3,0	0	7	3,1
– 5–10	20,7	7,4	18	15,8
– 10–20	10,7	15,9	28	8,5
– 20–30	13,0	19,7	21	10,3
– 30–50	16,6	0	12	25,6
– 50–125	32,4	34,5	14	35,0

Важное значение на характер изменения структурно-реологических свойств дисперсных наполнителей фурано-эпоксидных композитов оказывает влажность анализируемой системы.

Воду, содержащуюся в поверхностных и приповерхностных слоях наполнителя (табл. 5) условно можно разделить на два типа: поверхностную влагу, относительно легко удаляемую при нагревании в течение 2 ч при 105 °С (экспериментально определяемую) и «конституционную» влагу, входящую в структуру дисперсной системы и при удалении которой (при температуре выше 300 °С) происходят структурные изменения твердой фазы. В первом приближении ее содержание примерно равно концентрации поверхностной влаги [1].

Таблица 5 – Влажность исследованных наполнителей

Наименование параметра	Содержание влаги (% масс.) в			
	КП	КН	ПК	КК
Поверхностная влага	0,15	0,53	0,20	0,20
«Конституционная» влага	≈ 0,15	≈ 0,50	≈ 0,20	≈ 0,20
Суммарное содержание влаги	≈ 0,30	≈ 1,03	≈ 0,40	≈ 0,40

Как видно из табл. 5, в спектре исследованных наполнителей можно условно выделить две группы дисперсных систем по влажности: 1 – КП, ПК, КК и 2 – КН.

Таким образом, проведенный комплексный анализ структурных и структурно-реологических свойств дисперсных наполнителей позволяет с достаточной степенью точности и достоверности осуществлять рецептурно-технологические исследования по формированию рациональной структуры фурано-эпоксидных композиционных материалов, рекомендованных к использованию в строительной индустрии в качестве конструкционных и защитных материалов.

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Под ред. Г.С. Каца.– М.: Химия, 1981.– 736 с.: ил.
2. Андрианов Е.И. Методы определения структурно–механических характеристик порошкообразных материалов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.: ил.
3. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова.– М.: Стройиздат, 1988.– 312 с.:ил.
4. Крючков Ю.Н. Оценка структуры монодисперсных керамических композитов // Стекло и керамика.– Стекло и керамика.– 2011.– № 4.– С. 10–13
5. Крючков Ю.Н. Структура и нелинейные структурные эффекты проницаемых и композиционных материалов.– Гжель, ГТХПИ, 2006.– 256 с.: ил.
6. Новиков В.У. Полимерные материалы для строительства: Справочник.– М.: Высш. шк., 1995.– 448 с.: ил.
7. Чандрасекар С. Статистические проблемы в физике и астрономии.– М.: Иностран. Лит., 1947.– 128 с.: ил.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

**СТРУКТУРНІ ТА СТРУКТУРНО-РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ
НАПОВНЮВАЧІВ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

Розглянуті питання щодо розрахунково-теоретичних та експериментальних досліджень структурних та структурно-реологічних властивостей дисперсних наповнювачів (кварцовий пісок, каолін, периклаз) фурано-епоксидних полімерних композиційних матеріалів.

Rassokha A.N. Cherkashyna A.N.

**STRUCTURAL AND STRUCTURAL-RHEOLOGICAL PROPERTIES OF DISPERSE FILLERS
FOR FURAN-EPOXY COMPOSITES**

The theoretical and experimental investigations of structural and structural-rheological properties of disperse fillers (silica sand, kaolin, periclase) furan-epoxy polymer composite material are described.