

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Исследование технологии получения и наноразмерных явлений в полимерных наноструктурированных материалах в последние годы интенсивно развивается [1–3].

Одной из наиболее значимых проблем при создании полимерных композитов строительного назначения, решение которой расширяет возможности практического использования наноматериалов, является формирование оптимальной структуры на границе раздела фаз «полимерная матрица – наполнитель» (межфазный слой – МФС). Особую роль данные явления играют в случае использования в композите функционально модифицированного наполнителя (нуль-, моно-, ди- или тримерных).

Модификация поверхности наполнителей с целью придания им специфических свойств (например, регулирования прочности адгезионного контакта на границе раздела фаз, нанесение на нее функциональных агентов – катализаторов структурирования, стабилизаторов, отвердителей и т.д.) может осуществляться в результате: механического воздействия; физико-химических процессов (например, адсорбционное модифицирование), трансформирования поверхности вследствие химических реакций.

Представляло интерес исследовать влияние природы и роли наноразмерных эффектов в межфазном слое, связанных с модификацией поверхности дисперсного наполнителя, на свойства фурано-эпоксидных композиционных материалов строительного назначения.

Объектами исследования служили фурано-эпоксидный реакционноспособный олигомер марки ФАЭД-50(20), представляющий собой смесь фурфуролацетонового мономера марки ФАМ и эпоксидианового олигомера ЭД-20 в равном массовом соотношении, который структурирован аминифенольным агентом низкотемпературного отверждения марки Агидол АФ-2. При этом формируется взаимопроникающая структура, состоящая из фуранового (ФП) и эпоксидного (ЭП) полимеров. Дисперсным наполнителем служил кварцевый песок (КП) фракцией менее 0,63 мм. В качестве модификаторов поверхности кварцевого песка выбраны промышленно освоенные высокомолекулярные соединения из ряда полиацеталей: поливинилбутираль (ПВБ), поливинилбутиральфурфураль (ПВБФ), поливинилформаль (ПВФ), поливинилформальэтилаль (ПВФЭ), поливинилэтилаль (ПВЭ), поливинилкеталь (ПВК).

Модификация поверхности дисперсного наполнителя (кварцевого песка) в рамках данного исследования осуществлялась двумя методами: механическим (совместный помол КП и полиацетала в шаровой мельнице) и адсорбцией из растворов полимеров.

Отличительной физико-химической особенностью частиц нанометрового диапазона (10–100 нм) является повышение энергонасыщенности квази-нульмерных нанообъектов (характерные линейные размеры имеют один порядок величины) в сравнении с массивными образцами, что обусловлено соизмеримостью поверхностных и объемных характеристик наночастиц (соотношением числа атомов и молекул в приповерхностном и внутреннем объемах), и связано с изменениями трансляционной симметрии кристаллической решетки, зонной структуры и других параметров вещества наночастиц [3]. Такие частицы и их агрегаты обладают отличающейся физико-химической и механохимической активностью, в результате чего оказывают существенное влияние на характер и направленность химических процессов структурирования основных компонентов фурано-эпоксидного реакционноспособного олигомера (моно-, дифурфурилиденацетонов, эпоксидного олигомера), в межфазном слое, что позволяет целенаправленно регулировать прочностные, технологические и эксплуатационные (функциональные) свойства фурано-эпоксидных полимерных композиционных материалов.

При этом имеет место существенное увеличение реакционной способности наноразмерных частиц наполнителя и модификаторов.

Наносистемы далеки от равновесия из-за наличия развитой поверхности частиц элементов композиционной системы в межфазном и прилегающих слоях.

Энергетическим критерием, позволяющим ранжировать сырье (матрица, наполнитель, модификаторы) в рамках нанотехнологических критериев при создании полимерных композитов, может быть свободная внутренняя энергия дисперсной системы [3].

Критический размер наночастицы полимера (матрицы и модификатора)  $L_o$  можно оценить по формуле [4]:

$$L_o = \frac{\sqrt{3h}}{\sqrt{2mk}} \cdot \Theta^{-1/2} = C \cdot \Theta^{-1/2},$$

где  $k, h$  – постоянные Больцмана ( $1,3808 \cdot 10^{-23}$  Дж/К) и Планка ( $6,626 \cdot 10^{-33}$  Дж с) соответственно;  $m$  – масса электрона;  $\Theta$  – характеристическая (дебаевская) температура, К. Параметр  $C$  при известных величинах является фактически константой и равен  $C = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{К}^{1/2}$ . Следовательно,  $L_o = 230 \cdot (\Theta_D)^{-1/2} [\text{нм}]$ .

Если температура полимерного композита  $T \approx \Theta_D$ , то процессы, протекающие в композиционной системе, можно описывать на основе представлений классической физики, если  $T \ll \Theta_D$ , то анализ процессов в полимерном композите включает методы квантовой физики, т.е. учитываются квантовые характеристики элементов композитной системы.

Если дебаевская температура неизвестна или точно не определена, она может быть с достаточной вероятностью оценена по следующей зависимости:

$$\Theta_D = \langle U \rangle \cdot (n)^{1/3} \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi \cdot k} (6 \cdot \pi^2) = \bar{U} \cdot (n)^{1/3} \cdot A,$$

где  $\langle U \rangle$  – усредненная скорость звука, м/с;  $n$  – число атомов в единице объема (атомная плотность полимерного модификатора),  $\text{м}^{-3}$ .  $A = 3 \cdot 10^{-11} \text{ с} \cdot \text{К}$ .

Для высокомолекулярных соединений среднюю атомную массу элемента принимаем в среднем 10 а.е.м., т.е.  $\langle m \rangle = 1,66 \cdot 10^{-26}$  кг, так как в молекулу полимера входят атомы углерода, водорода, кислорода, азота.

При известной плотности полимера  $\rho$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) атомная плотность  $n$  ( $\text{кмоль}/\text{кг}$ ) составляет:

$$n = \frac{\rho}{\langle m \rangle}$$

Усредненную скорость звука  $\langle U \rangle$ , зависящую от модуля упругости Юнга  $E$ , коэффициента Пуассона  $\mu$  и плотности полимера  $\rho$ , определяли как среднее арифметическое значение фазовой скорости звука для продольной  $U_l$  и сдвиговой  $U_t$  звуковой волны, которые оценивали по известным соотношениям [5]:

$$U_l = \sqrt{\frac{E \cdot (1 - \mu)}{\rho \cdot (1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu)}}; U_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho \cdot (1 + \mu)}}.$$

Экспериментально определяемая скорость звука в стержнях из полимерных материалов в ряде случаев существенно (в среднем до 35 %) отличается от расчетного значения анализируемого параметра, так как в стержне имеются и другие типы звуковых волн (например, поверхностные).

В табл. 1 приведены данные, полученные экспериментальным и расчетно-теоретическим путем, об ингредиентах межфазного слоя в фурано-эпоксидном композите, содержащим модифицированный полиацетальными кварцевый песок.

Анализ данных, представленных в табл. 1, свидетельствует о том, что процессы в межфазном слое фурано-эпоксидного композиционного материала с модифицированными полиацетальными дисперсным наполнителем (кварцевым песком) обусловлены наноразмерными эффектами и могут быть описаны в рамках понятий классической физики.

Размерная граница между наносостоянием полимерных ингредиентов матрицы (фурановый и эпоксидный полимеры), исследованных модификаторов (полиацеталей) и объемной фазой этих компонентов находится в пределах 15,2–21, 2 нм.

Экспериментально установлено, что при адсорбционной модификации из растворов полиацеталей на поверхности кварцевого песка формируется дискретная «мозаичная» структура адсорбционного слоя, состоящая преимущественно (около 60–70 %) из элементов (клубков макромолекул, их агрегатов) наноразмерного диапазона – до 20 нм.

В случае обработки поверхности кварцевого песка полиацетальными механическим путем (совместный помол наполнителя и модификатора в шаровой мельнице) доля структурных элементов в межфазном слое фурано-эпоксидного композита с размером до 20 нм незначительна и составляет не более 3 %.

Таблица 1 – Значения параметров для ингредиентов МФС фурано-эпоксидного композита

Поли- мер	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$E$ , МПа	$\mu$	$U_l$ , м/с	$U_t$ , м/с	$\langle U \rangle$ , м/с	$n \cdot 10^{-30}$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$(n)^{1/3} \cdot 10^{-10}$ , кмоль <sup>1/3</sup> /м	$\Theta$ , К	$L_o$ , нм
ФП	1450	2900	0,30	1641	877	$\frac{1259}{1415}$	0,0873	0,4436	$\frac{167}{188}$	$\frac{17,8}{16,8}$
ЭП	1250	2700	0,31	1730	908	$\frac{1319}{1470}$	0,0753	0,4223	$\frac{167}{186}$	$\frac{17,8}{16,7}$
ПВБ	1100	1500	0,35	1479	711	$\frac{1095}{1167}$	0,0663	0,4047	$\frac{133}{142}$	$\frac{19,9}{19,3}$
ПВБФ	1050	2400	0,33	1840	927	$\frac{1383}{1512}$	0,0632	0,3983	$\frac{165}{181}$	$\frac{17,9}{17,1}$
ПВФ	1200	4000	0,31	2149	112 8	$\frac{1638}{1826}$	0,0742	0,4202	$\frac{206}{230}$	$\frac{18,1}{15,2}$
ПВФЭ	1240	3200	0,32	1419	987	$\frac{1203}{1606}$	0,0723	0,4166	$\frac{150}{201}$	$\frac{21,2}{16,2}$
ПВЭ	1350	4000	0,31	1515	106 3	$\frac{1289}{1720}$	0,0813	0,4332	$\frac{167}{223}$	$\frac{17,8}{15,4}$
ПВК	1180	3300	0,32	1477	102 9	$\frac{1253}{1672}$	0,0711	0,4143	$\frac{156}{208}$	$\frac{18,4}{15,9}$

Примечание: числитель – в неограниченной твердой среде; знаменатель – в стержне полимера

Однако уровень влияния анализируемых видов модификации (адсорбционная и механическая), несмотря на приведенные отличия, на комплекс деформационно-прочностных, технологических и эксплуатационных свойств фурано-эпоксидных композиционных материалов практически одинаков.

Определяли также следующие параметры, характеризующие состояние полимерных модификаторов (полиацеталей) в межфазном слое фурано-эпоксидного композита с модифицированным наполнителем: максимальная длина вытянутой макромолекулы  $L_{\max}$ ; истинная контурная длина макромолекулы  $L_{cont}$ ; среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи при свободном вращении всех ее звеньев  $(\bar{h}_s^2)^{1/2}$ ; радиус инерции макромолекулы  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ ; плотность звеньев в макромолекулярном клубке (число звеньев, приходящихся на единицу объема)  $\rho_{(s)}$ ; величина термодинамического сегмента Куна  $A$ , характеризующая термодинамическую гибкость цепи; персистентная длина цепи полиацетала, определяемая как среднее значение проекции бесконечно длинной полимерной цепи на направление ее первого звена  $a$  (табл. 2).

Определение анализируемых параметров для исследованных систем осуществлялось по известным лабораторным и расчетно-теоретическим методикам [6,7].

Таблица 2 – Характеристические параметры макромолекул исследованных модификаторов

Полимер	$L_{\max}$ , нм.	$L_{cont}$ , нм	$(\bar{h}_s^2)^{1/2}$ , нм	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ , нм	$\rho_{(s)}$ , нм <sup>-3</sup>	$A$ , нм	$a$ , нм
ПВБ	12027	9940	72	30	42,6	0,52	0,26
ПВБФ	7392	6109	38	16	80,1	0,24	0,12
ПВФ	6468	5345	63	26	48,8	0,74	0,37
ПВФЭ	6160	5091	42	17	72,9	0,35	0,18
ПВЭ	8008	6618	66	27	46,8	0,66	0,33
ПВК	6930	5727	47	19	65,5	0,39	0,20

Как видно из данных табл. 2, химическая природа полимерного модификатора в значительной мере определяет значения анализируемых характеристических параметров, большая часть которых также находится в наноразмерном диапазоне.

Причем в рамках приведенной в литературе классификации наноструктурированных материалов [1], рассматриваемые нанобразования в межфазном слое разработанных фурано-эпоксидных композитов, относятся к группе наноматериалов с эффектом существенного термодинамического и кинетического

влияния размерного фактора на физико-химические процессы формирования системы с учетом различных уровней иерархии.

При измельчении (помоле) в шаровой мельнице кварцевого песка происходит разрыв связей  $Si-O-Si$  с образованием на поверхности частиц наполнителя свободных радикалов, имеющих незначительный период жизни. Поэтому и целесообразно проводить диспергирование кварца в среде реакционноспособных систем (в данном случае высокомолекулярных соединений – полиацеталей), которые после адсорбции на свежесформированной поверхности частиц кварцевого песка могут с ним образовывать прочные химические связи.

При этом структурно-геометрические параметры формирующихся элементов из исследованных полимерных модификаторов в межфазном слое фурано-эпоксидного композита, могут в определенной мере отличаться от данных, приведенных в табл. 2.

Формирование в фурано-эпоксидных материалах межфазного слоя с высокомолекулярным модификатором (полиацеталем), отличающемся по химической природе от полимерной матрицы с наноструктурированными элементами существенно улучшает (в интервале от 10 до 50 %) спектр свойств композитов строительного назначения.

Таким образом, проведенные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования показали наличие в межфазном слое фурано-эпоксидных композитов структурных элементов модифицирующих агентов (макромолекул, их агрегатов), имеющих наноразмерный диапазон, что способствует повышению комплекса прочностных (прочность при изгибе, сжатии), технологических (жизнеспособность) и эксплуатационных (водостойкость) свойств.

#### Литература

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Природа и роль наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10. – № 3. – С. 213–216.
2. Минько Н.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Нарцев В.М. Методы получения и свойства нанобъектов. – М.: Флинта. Наука, 2009. – 168 с.
3. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Лиопо В.А., Струк В.А., Ковалевич А.В., Авдейчик С.В. Расчет параметров наночастиц полимерных материалов // Пластические массы. – 2008. – № 11. – С. 30–33.
5. Физический энциклопедический словарь. / Гл. ред. А.М. Прохоров – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.
6. Практикум по физике и химии полимеров: Учеб. изд. / Н.И. Авакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др.; Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
7. Справочник по физической химии полимеров. Т.1 Свойства растворов и смесей полимеров. – К.: Наукова думка, 1984. – 375 с.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М., Абаляев В.І.

#### НАНОРОЗМІРНІ ЯВИЩА У МІЖФАЗНОМУ ПРОШАРКУ МОДИФІКОВАНИХ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Розглянуті особливості структури (на нанорівні) міжфазного прошарку у фурано-епоксидних композитах, що містять модифікований дисперсний наповнювач.

Rassokha A. Cherkashyna A. Abaljayev V.

#### NANO-SCALE PHENOMENA IN THE INTERFACIAL LAYER OF MODIFIED FURAN EPOXY COMPOSITES

Nano-scale structure features of the interfacial layer of furan epoxy composites with modified filler are considered.