

# МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАЧАЛЬНЫХ ЛОКАЛЬНЫХ И ИНТЕГРАЛЬНЫХ ОБЪЕМНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ ТВЕРДЕЮЩИХ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

*Семенова С.В. (Одесса)*

Формирование структуры полимерных композиционных материалов сопровождается изменением объема твердеющих систем. Краткая характеристика методов и материалов исследований. Начальная организация полимерных композиций как грубодисперсных систем. Механизм возникновения и развития начальных и интегральных объемных деформаций. Влияние вида, количества и удельной поверхности наполнителей на величину и кинетику объемных изменений.

Физико-химические явления полимеризации наполненных органических материалов сопровождаются изменением их объема [2,4]. Величина интегральных объемных изменений зависит от исходного состава композиций (полимер + отвердитель + пластификатор), количества и вида наполнителей, режимов технологической переработки материала в изделие. Существенный вклад в интегральные объемные изменения композиции "полимер + наполнитель" вносят поверхностные явления на границах раздела. Поэтому представляет интерес анализ явлений и процессов, происходящих на поверхностях раздела полимерного вяжущего и наполнителя с целью управления начальными объемными изменениями твердеющих наполненных полимерсодержащих композиций путем введения оптимальных наполнителей.

В наших исследованиях в качестве полимерной матрицы применялась эпоксидная смола ЭД-16. В качестве наполнителей использовались:

- молотый кварцевый песок;
- молотый керамзитовый песок;
- древесная мука из различных пород древесины.

Величину и кинетику объемных деформаций твердеющих полимерсодержащих систем изучали с помощью специально разработанной установки.



Опыты проводились по 15-ти строчному плану. В качестве независимых переменных были определены:  $x_1$ - вид наполнителя,  $x_2$ - количество наполнителя,  $v_1, v_2, v_3$  – удельная поверхность наполнителя. Проверка полученных моделей и их графическая интерпретация проводилась в системе “СОМРЕХ”, разработанной на кафедре ПАТСМ ОГАСА под руководством проф. Вознесенского В.А.

Полимерные композиционные системы можно представить как высококонцентрированные лиофобные грубодисперсные системы с лиофильной границей раздела фаз. Как известно [1,4], организация структуры таких систем происходит через межчастичные взаимодействия с образованием дискретных агрегатов частиц наполнителей. Так как частицы наполнителя полидисперсны, на каждую из них действует разновеликие силы межчастичного взаимодействия, в результате чего частицы перемещаются к структурообразующему центру.

Как показали многие исследователи [2,3,5], одновременно на поверхности раздела “полимер- наполнитель” образуется модифицированный слой полимера, характеризующийся повышенной плотностью по сравнению с плотностью полимера в объеме.

Образование граничного слоя и перераспределение частиц наполнителя приводит к флуктуации плотности, в результате чего происходит начальное изменение объема твердеющей системы. Начальные объемные деформации были подтверждены на моделях дисперсных систем, рис.1 а.

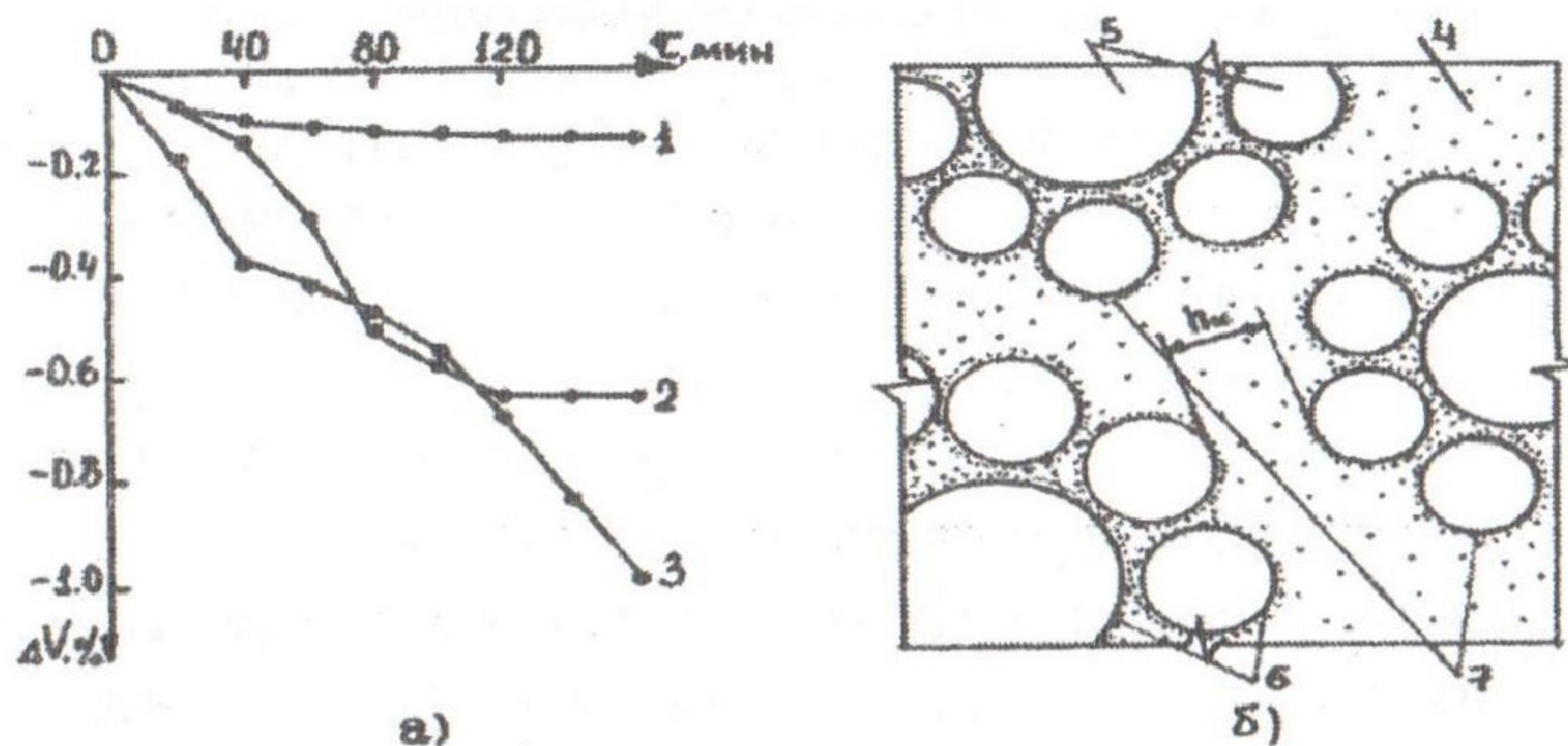


Рис.1. Начальные объемные изменения дисперсных систем (а) и модель дисперсной системы (б).

1-неотвержденная эпоксидная смола, наполненная кварцевым песком ( $C=20\%$ ,  $S_{уд}=400\text{м}^2/\text{кг}$ ), 2-отвержденная эпоксидная смола, 3-отвержденная эпоксидная смола, наполненная кварцевым песком ( $C=20\%$ ,  $S_{уд}=400\text{м}^2/\text{кг}$ );



4-дисперсионная среда, 5-частицы наполнителя, 6-модифицированный слой полимера, 7-кластеры.

$h_k$ -расстояние между кластерами.

Так, эпоксидная смола, наполненная молотым кварцевым песком, без введения в систему отвердителя, претерпевает начальные объемные изменения, максимальная интенсивность которых наблюдается в первые 40 мин после начала твердения. Это подтверждает предположение о том, что при введении в полимер полидисперсного наполнителя образование граничного слоя и ассоциатов частиц наполнителя приводит к флуктуации плотности и как следствие к объемным изменениям твердеющих систем.

Таким образом, в результате процессов самоорганизации системы образуется структура, в которой частицы наполнителя объединены в кластеры, находящиеся друг от друга на определенном расстоянии  $h_k$ , рис. 1 б.

В результате такой организации структуры, происходит начальное уменьшение объема дисперсной системы ( $\Delta V_k$ ). Величина этих объемных изменений зависит от размеров, вида и количества введенных наполнителей

Известно [2], что в самом матричном материале в результате процессов отверждения происходит химическая усадка материала ( $\Delta V_m$ ).

Интегральные объемные изменения твердеющих композиционных систем можно представить как сумму объемных изменений, вызванных образованием модифицированного слоя полимера и структурной реорганизацией частиц дисперсного наполнителя, и объемных изменений полимерного материала в результате отверждения:

$$\Delta V = \Delta V_k + \Delta V_m \quad (1)$$

Таким образом основы формирования структуры ПКМ закладываются на начальных этапах твердения материалов и связаны они именно с введением частиц наполнителя, а поэтому зависят от параметров этих наполнителей: количества, вида и удельной поверхности. Поэтому представляет интерес изучение влияния этих параметров вводимых наполнителей на объемные изменения полимерсодержащих композиций.

Увеличение степени наполнения молотым кварцевым песком с  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$  с 10% до 30% приводит к увеличению  $\Delta V$  в 2 раза, рис. 2 а. Значения интенсивности также зависят от количества вводимого наполнителя. Анализ полученных результатов показал, что, применяя наполнитель (кварцевый песок,  $S=10\%$ ) различной удельной поверхности можно уменьшить объемные изменения в два раза, рис. 2 б.



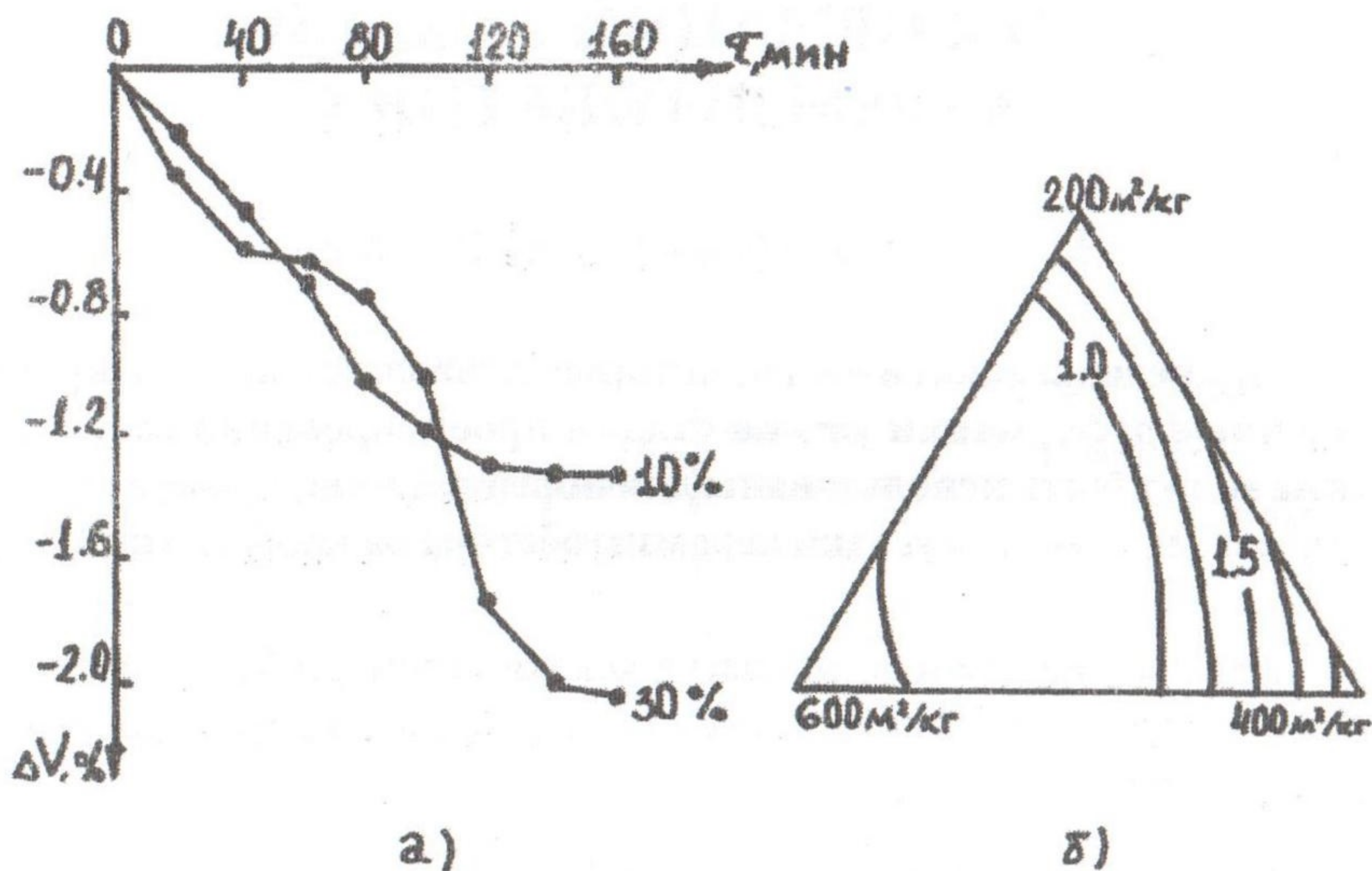


Рис.2. Влияние количества (а) и удельной поверхности (б) наполнителей на объемные деформации полимерсодержащих композиций.

Применение органического наполнителя – древесной муки – увеличивает  $\Delta V$  в 3.3 раза по сравнению с наполнением кварцем и 2.7 раза по сравнению с наполнением керамзитом.

Объемные изменения служат отражением процессов структурной перестройки твердеющих систем, что свидетельствует об активном участии наполнителей в организации структуры наполненных композиций и возможности управления процессами структурообразования за счет изменения вида, количества и удельной поверхности наполнителей.

#### Литература

1. Выровой В.Н. Структура и свойства гетерогенных композиционных материалов // Вопросы современного строительного материаловедения и строительства. – Львов: НОЗ, 1998. – С.51-59.
2. Композиционные материалы. Справочник. / Под. ред. Д. М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592с.
3. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980г. – 260с.
4. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости. – Киев: Будивэльник, 1991г. – 144с. 5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400с.