

На правах рукописи

Саматадзе Анна Ираклиевна

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ  
ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов



**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 2011

Работа выполнена на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова»

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор Кацдырин Леонид Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Горбунова Ирина Юрьевна  
доктор химических наук,  
профессор Мирошников Юрий Петрович

Ведущая организация: Лаборатория реологии полимеров, ИНХС РАН

Защита диссертации состоится «20» июня 2011 г. в 15 часов в ауд. А-301 на заседании диссертационного совета Д 212.120.07 при МИТХТ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119831, г. Москва, ул. М. Пироговская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Автореферат диссертации размещен на сайте [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)

Автореферат разослан «20» мая 2011 г.

Отзывы и замечания просим направлять по адресу: 117571, г. Москва, пр.Вернадского, д.86, МИТХТ им М.В Ломоносова. Ученому секретарю.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 212.120.07

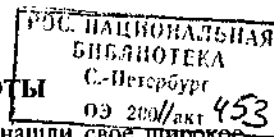
Доктор физ-мат. наук, профессор



Шевелев В.В

20164  
11304

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ



*Актуальность работы.* Терморезактивные олигомеры нашли свое широкое

применение в различных отраслях промышленности в качестве связующих для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ). Одним из видов ПКМ на основе олигомеров являются дисперсно-наполненные ПКМ, в которых матрицей является реактопласт, а в качестве второй фазы выступает дисперсный наполнитель, причем содержание олигомерного связующего в таких материалах составляет 10-40 об. %. Это так называемые высоконаполненные полимерные композиционные материалы, к которым относятся, например, полимербетоны и бетонополимеры. Недостатками их является сложность технологии производства и низкая деформационная способность. Для решения этих проблем могут быть использованы материалы, в которых минеральное вяжущее и олигомерное связующее присутствуют приблизительно в равных количествах. В материалах данного типа минеральная фаза твердеет непосредственно в матрице отверждающегося олигомера. Получение таких композитов является актуальным, так как можно ожидать, что подобный материал будет лишен недостатков, характерных для дисперсно-наполненных и высоконаполненных ПКМ, т.е. будет обладать повышенными физико-механическими показателями и не вызовет сложностей в процессе переработки. Основой для получения материалов подобного типа могут являться эмульсии воды в терморезактивных олигомерах. Чтобы осуществить реакцию образования твердой фазы в матрице олигомера можно выбрать минеральный материал, химически взаимодействующий с водой, как одним из компонентов эмульсии. В нашем случае, для получения композита с высокими прочностными и деформационными свойствами в качестве таких материалов были выбраны цемент и гипс – компоненты, отличающиеся друг от друга, в том числе, временем гидратации. Таким образом, исследуемые системы представляли собой водо-олигомерные эмульсии, в которые вводили цемент или гипс. В итоге в исследуемом композите формирование дисперсной фазы (твердение минерального вяжущего) происходит непосредственно в матрице отверждающегося олигомера. Вопросы структурообразования, а также комплекс технологических и эксплуатационных свойств таких ПКМ в настоящее время практически не изучены, хотя возможность получения таких композитов является актуальным в настоящее время.

*Цель работы* заключалась в установлении основных закономерностей формирования структуры и ее влияния на комплекс технологических и эксплуатационных свойств нового типа ПКМ, формируемых при совместном

протекания химических реакций твердения минерального вяжущего в матрице отверждающегося олигомера.

В работе решали следующие задачи:

1. Исследование вопросов структурообразования эмульсий воды в термореактивном олигомере, а также суспензий, полученных на их основе;
2. Рассмотрение реологических свойств эмульсий и суспензий в термореактивном олигомере, во всем диапазоне концентраций, а также влияние на них добавки поверхностно-активных веществ;
3. Оценка изменения реологических свойств композиций при одновременном протекании химических реакций твердения минеральной дисперсной фазы и отверждения эпоксидного олигомера;
4. Изучение комплекса физико-механических свойств ПКМ, сформированного при переходе эмульсии воды в олигоэпоксиде в суспензию минеральной дисперсной фазы в эпоксидном олигомере.

*Научная новизна:*

- впервые показана возможность получения полимер-минерального композиционного материала, обладающего высокой деформативностью, прочностью и модулем упругости за счет одновременного протекания химической реакции твердения минеральной дисперсной фазы и отверждения олигоэпоксидной матрицы;
- экспериментально установлено, что возрастание вязкости с ростом объемного содержания дисперсной фазы в эмульсиях и суспензиях со сферическими частицами можно описать одними и теми же уравнениями (типа уравнений Муни, Тэйлора и других), причем, коэффициент Эйнштейна, входящий в уравнения, меняет свое значение от 2,5 (для суспензий) до 1 (для эмульсий);
- показано, что процессы возрастания вязкости эпоксидного олигомера при «холодном» отверждении в присутствии обычно применяемых полиаминов и моноаминов подчиняются одинаковым закономерностям, хотя моноамины в этих условиях не способны образовывать в олигоэпоксиде трехмерную сетку химических связей - переход олигоэпоксиды в твердое состояние в этих условиях связан с его стеклованием;
- обнаружено, что при формировании структуры наполненных эмульсий воды в эпоксидном олигомере происходит самопроизвольное селективное заполнение только одной из фаз эмульсии, обусловленное различной гидрофильностью поверхности наполнителя.

***Практическая значимость:***

- предложен способ контролируемого регулирования скорости реакции взаимодействия «олигоэпоксид + полиамин» в присутствии активного разбавителя – диэпоксида диэтиленгликоля (ДЭГ-1) и воды;
- предложена технология получения ПКМ нового типа и выявлены возможности влияния на формирование его структуры, а, следовательно, и на его реологические и физико-механические свойства;
- в результате проведенной работы был получен ПКМ нового типа на основе олигомерного связующего и минерального вяжущего. Композит обладает повышенными прочностными и деформационными свойствами по сравнению с обычными бетонами. В связи с этим можно рекомендовать полученный материал как альтернативную замену классическим бетонам при создании ответственных строений и конструкций, работающих в экстремальных условиях.

***Автор выносит на защиту:***

- результаты, полученные при анализе реологических свойств наполненных и ненаполненных эмульсий на основе термореактивных олигомеров, а также исследование микроструктуры смесей; измерения поверхностного натяжения и межфазного натяжения исследуемых компонентов;
- результаты, по изменению вязкости во времени в процессе отверждения эпоксидных олигомеров моноаминами и полиаминами;
- исследования совместного протекания химических реакций твердения минерального вяжущего в матрице отверждающегося эпоксидного олигомера;
- результаты физико-механических испытаний полученных композиций разного состава и технологий смешения.

***Апробация работы.*** Основные результаты работы доложены и обсуждены на: III Всеросс. научн. конф. «Физико-химия процессов переработки полимеров» Иваново, 10-12 окт. 2006; XVII Менделеевском конкурсе студентов-химиков, Самара, 2007; 24 симпозиуме по реологии, 3-7 июня, Карачарово, 2008; конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, МГУ, июнь, 2008г.; X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сентября 2009 г; IV Всероссийской научной конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров», Иваново, 6-8 октября, 2009 г; III Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2009», Москва, 13-14 ноября, 2009г.; XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2010», Суздаль, 29 июня - 2 июля, 2010г.; Всероссийской научной конференции Новые материалы и технологии «НМТ – 2010», Москва, 16 - 18 ноября 2010г.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы из 105 наименований. Работа изложена на 129 страницах, включая 61 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Литературный обзор

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость направления работы.

**В I главе** представлен литературный обзор работ, в котором рассмотрены особенности структуры и технологии получения дисперсно-наполненных ПКМ, реологические свойства эмульсий и суспензий и возможности математического моделирования для выявления связи между их структурой и свойствами, свойства используемых олигомеров и минеральных наполнителей, физико-механические свойства дисперсно-наполненных ПКМ.

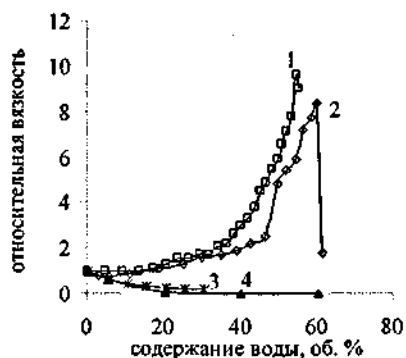
**Во II главе** описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны:

- олигоэпоксиды на основе диглицидилового эфира бисфенола-А (марок DER-330, ЭД-20, ЭД-16) и диглицидилового эфира диэтиленгликоля ДЭГ-1, которые отверждали в присутствии стехиометрического количества алифатического диамина (триэтилентетрамин – ТЭТА) или смешанного аминного отвердителя С-550 (смесь аминных аддуктов (2-диметиламинометилфенола, этилендиамина, 2,6-(бис)-диметиламинометилфенола) – (ТУ 2433-065-04689375-2003), а также в присутствии моноаминов – моноэтаноламина и анилина;
- олигоэфир марки «Synolite» (0560 А-1) – продукт взаимодействия малеинового и фталевого ангидридов с этилен-пропилен гликолем, который отверждали в присутствии 1-3 об. % перекиси метилэтилкетона и 0,7 об. % ускорителя реакции отверждения – нафтената кобальта;
- в качестве второй фазы эмульсии использовали низкомолекулярные жидкости, различающиеся своей химической природой: воду, глицерин, этилсиликат (ЭТС-40), силиконовое и вазелиновые;
- в качестве модификаторов эмульсий применяли поверхностно-активные вещества, различающиеся механизмом действия: неионогенный ПАВ (н-ПАВ) марки ВУК LP-6587 («ВУК-Chemie GmbH», Deutschland), ионогенный анионный ПАВ (а-ПАВ) додецилсульфат натрия (ДСН);
- в качестве твердеющих вяжущих для эмульсий воды в терморезистивном олигомере использовали портландцемент марки ПЦ-500 (ГОСТ 10178-85), строительный гипс (ГОСТ 125-41), а в качестве инертного материала - молотый пылевидный кварц (маршалит – ГОСТ 9077-82).

Изучение реологических свойства наполненных и ненаполненных эмульсий, а также изменения их вязкости в процессе отверждения проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда, работающем в режиме постоянства скоростей сдвига, а также на ротационном вискозиметре Воляровича (РВ-8), работающем в режиме постоянства напряжений сдвига. Определение вязкости низковязких жидкостей проводили на капиллярном вискозиметре Убеллоде. Структуру исследуемых композиций изучали с помощью оптического микроскопа МПД – 1У42 в проходящем и отраженном свете. Измерение поверхностного натяжения проводили на тензиометре Вильгельми. Межфазное натяжение измеряли по стандартной методике отрыва капли. Исследование физико-механических свойств - модуля упругости и разрушающего напряжения (при сжатии, изгибе, растяжении), проводили по стандартным методикам.

### III Глава - Реологические свойства эмульсий, являющихся основой для получения ПКМ нового типа

Все исследуемые эмульсии характеризовались низкой вязкостью дисперсных фаз (0,001-1,5 Па·с) и высокой вязкостью дисперсионной среды (~30 Па·с). В процессе исследования выявлено два возможных варианта



1 – ЭД-20+вода; 2 – ЭД-20+глицерин;  
3 – ЭД-20+ЭТС-40, 4 – ЭД-20+ДЭГ-1  
Рисунок 1 - Зависимость относительной вязкости эмульсий от содержания дисперсионной фазы

реологического поведения эмульсий типа вода-в-масле (в/м) на основе олигомеров. Если дисперсионной фазой эмульсии являлась жидкость с высоким поверхностным натяжением - вода (рисунок 1, кривая 1) или глицерин (кривая 2), то с увеличением концентрации дисперсионной фазы общая вязкость эмульсии постепенно увеличивалась, по сравнению с начальной вязкостью олигомера, достигая максимума в области обращения фаз (55-60 об. %). Изучение микроструктуры данных смесей показало, что при содержании дисперсионной фазы в

олигомере порядка 10 об. % они представляют собой эмульсии воды (или глицерина) в олигомере, средний размер капель которых колеблется от 10 до 20 мкм. Увеличение концентрации дисперсионной фазы (до 30-40 об. %)

приводит к росту числа ее капель в единице объема при сохранении их размера даже при сдвиговом воздействии. Если дисперсной фазой в эмульсиях является жидкость с низким поверхностным натяжением - ЭТС-40 (рисунок 1, кривая 3) или ДЭГ-1(рисунок 1, кривая 4), то с увеличением концентрации дисперсной фазы относительная вязкость эмульсии быстро падает. Эмульсия характеризуется наличием капель, которые существенно деформируются при сдвиговом воздействии.

Таким образом, увеличение концентрации дисперсной фазы в эмульсии приводит как к росту, так и к падению вязкости. Рост вязкости в эмульсиях, при увеличении концентрации менее вязкой дисперсной фазы до 10 об. % описывается моделью Тейлора:

$$\eta_{\text{см}} = 1 + \frac{2\eta_1 + 5\eta_2}{2(\eta_1 + \eta_2)} \varphi \quad (1)$$

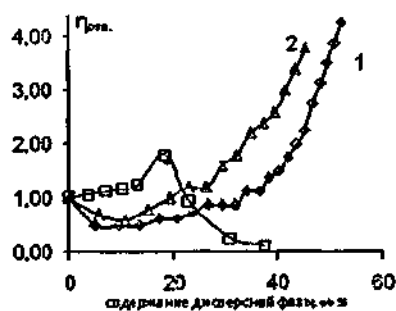
где  $\eta_1$  – вязкость дисперсионной среды;  $\eta_2$  – вязкость дисперсной фазы. В основу модели Тейлора положена неизменность сферической формы капель эмульсии в процессе течения. Падение вязкости в эмульсиях, при увеличении концентрации менее вязкой дисперсной фазы, может быть описано только моделью, механизм которой учитывает значительную деформацию капель эмульсии при послойном течении дисперсионной среды, например, моделью Ричардсона. Предположили, что рост вязкости эмульсий связан с различиями в полярности смешиваемых жидкостей, а точнее с различиями в поверхностном натяжении и межфазном натяжении, которые при течении не позволяют каплям дисперсной фазы значительно деформироваться. В таблице 1 для жидкостей, образующих дисперсную фазу, приведены значения величин поверхностного натяжения и межфазного натяжения дисперсных фаз на границе с ЭД-20.

Таблица 1 – Вязкость ( $\eta$ ), поверхностное натяжение ( $\sigma$ ), межфазное натяжение ( $\sigma_{12}$ ) и коэффициент растекания дисперсных фаз эмульсий

| Объект измерения | $\eta$ , Па·с       | Реализуемый вариант поведения | $\sigma$ , мН/м | $\sigma_{12}$ , мН/м | Коэффициент растекания, $S_{21}$ |
|------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------------------|
| ЭД-20            | 30                  | -                             | 44              | -                    | -                                |
| Глицерин         | 1,1                 | Рост вязкости                 | 63              | 29                   | $S_{21} < 0$                     |
| Вода             | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | Рост вязкости                 | 73              | 26                   | $S_{21} < 0$                     |
| ЭТ-40            | $4 \cdot 10^{-3}$   | Падение вязкости              | 16              | 3                    | $S_{21} > 0$                     |
| ДЭГ-1            | $8 \cdot 10^{-3}$   | Падение вязкости              | 20              | 9                    | $S_{21} > 0$                     |



Все значения вязкости дисперсных фаз ниже, чем у эпоксидного олигомера. Однако, видна четкая корреляция: при более высокой величине поверхностного натяжения у дисперсной фазы (вода, глицерин), чем у дисперсионной среды, при течении эмульсии реализуется механизм *роста вязкости*. В случае, когда поверхностное натяжение дисперсной фазы меньше, чем поверхностное натяжение олигоэпоксида (ЭТ-40, ДЭГ-1),



1 - ЭД-20+вода,  
2 - ЭД-20+вода+0,5 об.% н-ПАВ,  
3 - ЭД-20+вода+0,02 об.% а-ПАВ  
Рисунок 2 - Зависимость относительной вязкости эмульсии воды с ПАВ в олигоэпоксиде от содержания дисперсной фазы

реализуется механизм *снижения вязкости*.

Чтобы оценить влияние межфазного натяжения на характер изменения вязкости в эмульсию воды в ЭД-20 вводили различные количества а-ПАВ и н-ПАВ. Полученные зависимости представлены на рисунке 2.

Полученные данные показывают, что снижение межфазного натяжения в эмульсии ЭД-20+вода приводит к существенному снижению максимальных значений относительной вязкости, что хорошо соотносится с полученными ранее данными. Снижение эффекта наиболее явно наблюдается в случае, когда в эмульсию вводили а-ПАВ. Это связано

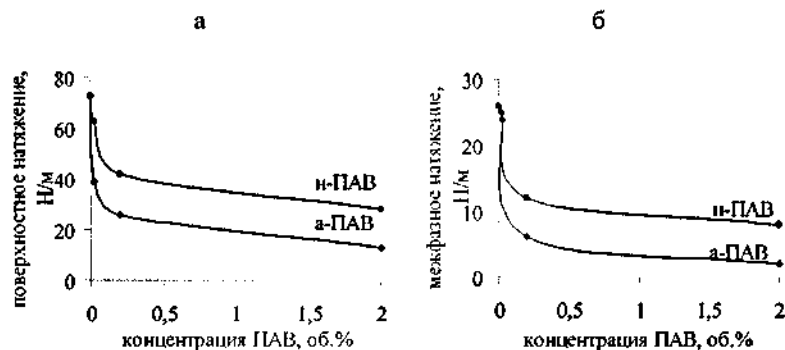
с тем, что а-ПАВ снижает межфазное натяжение в большей степени, чем н-ПАВ. Величины поверхностного натяжения дисперсной фазы и межфазного натяжения эмульсии воды в ЭД-20 в зависимости от концентрации введенного ПАВ различной природы приведены на рисунке 3.

Из рисунка 3 видно, что действительно, а-ПАВ (ДСН) снижает поверхностное и межфазное натяжение в большей степени, поэтому эффект роста вязкости менее выражен.

Важным показателем, определяющим реологическое поведение эмульсий, является возможность смачивания поверхности дисперсионной среды жидкостью, образующей в процессе течения дисперсную фазу. Смачивание определяется коэффициентом растекания  $S_{21}$ :

$$S_{21} = \sigma_2 - \sigma_{21} - \sigma_1 \quad (2)$$

где  $\sigma_2$  и  $\sigma_1$  - поверхностные натяжения дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно,  $\sigma_{21}$  - межфазное натяжение на границе двух жидкостей.



а – вода+ПАВ; б – ЭД-20+вода+ПАВ

Рисунок 3 – Зависимость поверхностного натяжения воды и межфазного натяжения в эмульсии от концентрации ПАВ

Положительное значение коэффициента растекания соответствует смачиванию, а отрицательное – несмачиванию. При высоком значении поверхностного натяжения дисперсной фазы ( $\sigma_2$ ) коэффициент растекания может принимать отрицательное значение.

Оценка знака коэффициента растекания была проведена экспериментально. Капля вещества дисперсной фазы наносилась на поверхность дисперсионной среды. В случае смачивания капля дисперсной фазы растекалась, образуя ровный тонкий слой, покрывающий всю поверхность дисперсионной среды ( $S_{21} > 0$ ). В случае несмачивания, дисперсная фаза формировала ограниченную каплю на поверхности дисперсионной среды ( $S_{21} < 0$ ). В таблице 1 охарактеризованы экспериментально определенные коэффициенты растекания, которые хорошо согласуются с расчетными коэффициентами.

Таким образом, для исследованных нами эмульсий, в которых низковязкая дисперсная фаза смачивает дисперсионную среду, с ростом концентрации дисперсной фазы наблюдается *падение вязкости*. Для эмульсий, в которых низковязкая дисперсная фаза не смачивает дисперсионную среду при увеличении концентрации дисперсной фазы, наблюдается *рост вязкости*.

Если учесть, что капли дисперсной фазы с высоким поверхностным натяжением ведут себя в эпоксидной матрице как малодеформируемые упругие сферы, то реологическое поведение эмульсий такого типа должно быть похожим на реологическое поведение суспензий.

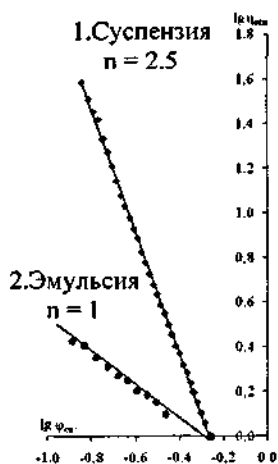


Рисунок 4 – Сравнение реологического поведения эмульсий и суспензий в координатах степенного уравнения (3)

На рисунке 4 (кривая 1) приведена зависимость относительной вязкости суспензий маршалита в эпоксидном олигомере, в координатах степенного уравнения, предложенного Кандыриным и Кулезневым:

$$\eta_{отн} = K(\varphi_{max} - \varphi_n)^{-n} \quad (3)$$

где  $\varphi_n$  – объемная доля наполнителя в смеси,  $\varphi_{max}$  – предельно возможная объемная доля наполнителя при плотной упаковке его частиц,  $n$  – показатель степени,  $K$  – коэффициент. Это уравнение связывает рост вязкости с уменьшением «свободного» объема  $\varphi_f = (\varphi_{max} - \varphi)$  наполненного материала, доступного для заполнения частицами наполнителя.

В расчет значений «свободного» объема суспензий входит параметр  $\varphi_{max}$  – объемная доля дисперсной фазы при ее плотной упаковке. Значение  $\varphi_{max}$ , например, для маршалита составляет 0,54. Значения  $\varphi_{max}$  для эмульсий мы определили по предельной объемной доле капель дисперсной фазы, при которой наблюдалось обращение фаз эмульсии. Оно составило 0,55. Сравнение прямых, полученных в координатах логарифм относительной вязкости от логарифма «свободного» объема суспензий или эмульсий (рисунок 4) показывает, что зависимость, установленная для суспензий, характеризуется величиной показателя степени в степенном уравнении, близкой к 2,5 (рисунок 4, кривая 1). Эта же зависимость выполняется и для эмульсий, причем показатель степени в степенном уравнении для эмульсий близок к 1 (рисунок 4, кривая 2).

Эти эксперименты проясняют физический смысл показателя степени в уравнении (3) для суспензий, который, по-видимому, представляет собой коэффициент Эйнштейна. Этот же результат можно получить, подставляя в известное уравнение Тейлора возможные значения вязкости дисперсионной среды -  $\eta_1$  и дисперсной фазы -  $\eta_2$ .

Если вязкость дисперсионной среды намного больше, чем вязкость дисперсной фазы ( $\eta_2 \gg \eta_1$ ) т.е. это суспензия, то уравнение Тейлора превращается в классическое уравнение Эйнштейна:

$$\eta_{отн} = 1 + 2,5\varphi \quad (4)$$

описывающее вязкостное поведение суспензий твердых частиц. Если вязкость дисперсной фазы суспензии намного меньше, чем вязкость дисперсионной среды ( $\eta_2 \ll \eta_1$ ), т.е. это эмульсия, то уравнение Тейлора приобретает вид:  $\eta_{отн} = 1 + \varphi$ , т.о. для эмульсий с низковязкими недеформируемыми каплями коэффициент Эйнштейна оказывается близким к единице.

#### IV Глава - Исследование кинетики отверждения (твердения) реакционноспособных компонентов ПКМ

Образование ПКМ, исследуемых в данной работе, сопровождается двумя процессами – твердением минеральной дисперсной фазы и отверждением олигомерной матрицы. В начале рассмотрим особенности протекания данных процессов по отдельности.

Ранее было показано, что для описания нарастания относительной вязкости отверждающихся эпоксидов можно воспользоваться эмпирическим уравнением Малкина-Куличихина:

$$\eta_{отн} = (xkt)^n \quad (5),$$

где  $\eta_{отн}$  – нарастание вязкости олигомера относительно начального состояния (при  $t = 0$ ),  $x$  - функциональность олигомера (для диановых олигомеров  $x=2$ ),  $k$  - константа скорости нарастания вязкости,  $n$  - показатель степени. Преобразование уравнения (5) приводит его к более удобному для обработки экспериментальных данных виду:

$$\eta_{отн}^{1/n} = xkt \quad (6),$$

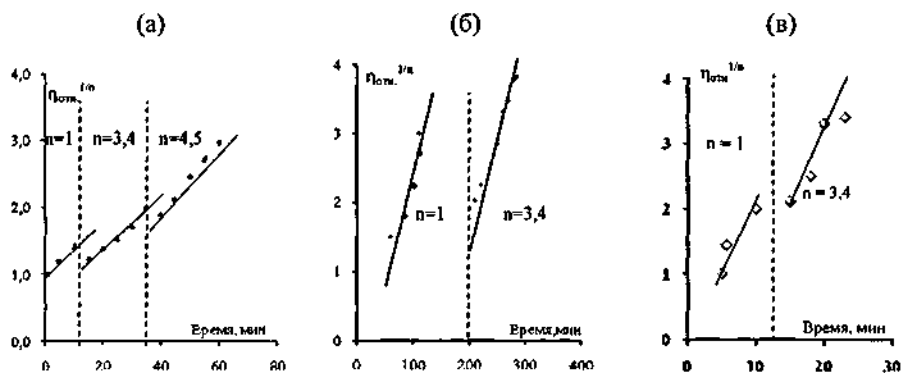
Представив экспериментальные данные роста вязкости олигоэпоксида в присутствии полиамина (ТЭТА) и моноаминов (анилин и моноэтаноламин) в координатах уравнения (6) получили зависимости, показанные на рисунке 5.

Основываясь на литературных данных, можно предположить, что линейный рост вязкости на начальном этапе отверждения связан с линейным нарастанием молекулярной массы эпоксидного олигомера (рисунок 5а, при  $n=1$ ). Дальнейший рост вязкости характеризуется положительным отклонением от линейности, и, вероятнее всего, связан с возникновением в полимере флуктуационной сетки зацеплений. Зависимость вязкости от молекулярной массы таких линейных полимеров характеризуется известным степенным уравнением:

$$\eta = KM^n \quad (7),$$

Введение показателя степени  $n = 3,4$  в уравнение (6) действительно приводит к линеаризации зависимостей относительной вязкости от времени,

приведенных на рисунке 6-а при ( $n=3,4$ ), в достаточно большом интервале времени.



(а) - отверждение ЭД-20+ТЭТА, (б) – ЭД-20+Анилин (при  $T=70^{\circ}\text{C}$ );  
(в) – ЭД-20+Моноэтаноламин

Рисунок 5 - Кинетика нарастания вязкости олигоэпоксида ЭД-20 с различными аминами в координатах уравнения (6)

Очередное повышение скорости роста вязкости на третьем этапе отверждения, возможно связано с возникновением в линейных молекулах «олигомера-полимера» длинноцепочечных разветвлений, обусловленных вступлением в реакцию атомов водорода из вторичных аминогрупп отвердителя. Зависимость вязкости от молекулярной массы разветвленных полимеров также подчиняется степенному уравнению (7) при  $n=4,5$ . Введение этого показателя опять приводит к линеаризации зависимости вязкости от времени.

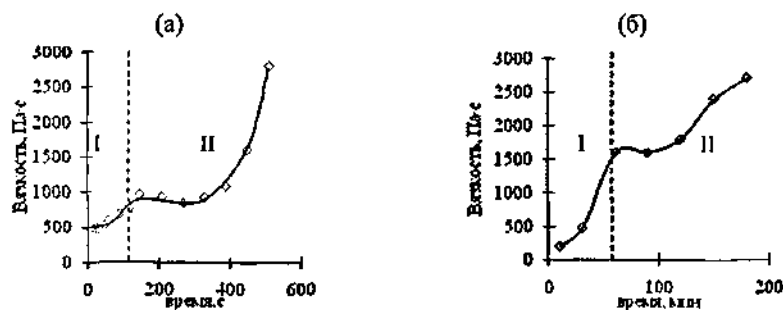
Нами также была проанализирована реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 в присутствии стехиометрического количества моноамина (анилина или моноэтанолamina), который при умеренных температурах не образует химической сетки связей между молекулами эпоксида. Полученные данные (рисунок 6-б, 6-в) показывают, что реакция, способная привести только к возрастанию молекулярной массы эпоксида, также способствует нелинейному возрастанию вязкости реакционной смеси во времени. Вначале механизм роста вязкости протекает по линейному уравнению, а затем, в виде степенной зависимости в соответствии с уравнением (6), причем показатель степени  $n$  на втором участке вновь равен 3,4 (рисунок 6-б, 6-в). Образовавшиеся в результате отверждения твердые продукты оставались несшитыми - они плавилась при температуре около  $100^{\circ}\text{C}$  и полностью растворялись в ацетоне. Третий

участок степенной зависимости, характеризовавшийся показателем  $n = 4,5$  в соответствии с уравнением (7), в указанных экспериментах отсутствовал. Однако, было обнаружено, что возрастание вязкости реакционной смеси при ее взаимодействии с аминами происходит не мгновенно, а через некоторый промежуток времени (который мы условно назвали «индукционным периодом»). Наличие такого временного интервала характерно как для смесей ЭД-20+Анилин, так и в меньшей степени для смесей ЭД-20+ТЭТА. Продолжительность этого периода для смесей ЭД-20 + анилин оказалась достаточно велика, а при комнатной температуре составляла более суток.

Интересным было рассмотреть, как влияет на скорость роста вязкости введение в эпоксидный олигомер активного разбавителя – диэпоксида диэтилен гликоля (ДЭГ-1), который часто добавляют к ЭД-20 с целью уменьшения вязкости и облегчения процесса переработки. Оказалось, что введение в смеси ЭД-20+ТЭТА даже небольшого количества ДЭГ-1 (5-10 об.%) значительно увеличивает время отверждения олигоэпоксида (до 2-3 часов).

Так как целью работы являлось получение полимерного композиционного материала на основе эмульсии воды в олигомере, то необходимо было выяснить, как будет влиять введение воды на процесс отверждения олигоэпоксида. Полученные данные показали, что добавление воды к смеси ЭД-20+ТЭТА приводит к ускорению реакции отверждения олигомера. Механизм этого явления, возможно, связан с процессом образования промежуточного комплекса эпоксидная группа — аминогруппа, что отмечалось, например, в работах Розенберга Б.А. Образование такого комплекса существенно ускоряется в присутствии гидроксилсодержащих соединений. В этой связи становится более понятным происхождение т.н. «индукционного периода», предваряющего возрастание вязкости. С ростом концентрации воды в отверждающемся олигомере продолжительность этого периода существенно уменьшается. Здесь необходимо отметить, что введение воды в смесь ЭД-20+ТЭТА+ДЭГ-1 уменьшает время отверждения (до 1,5 часов) смеси эпоксидов, что является немаловажным фактором при переработке смеси. Введение в ЭД-20 активного разбавителя – ДЭГ-1 приводит к увеличению растворимости воды в смеси ЭД-20+ДЭГ-1+вода+ТЭТА.

Для последовательного анализа всех стадий образования ПКМ нового типа отдельно исследовали кинетику твердения минеральных добавок (цемента и гипса) в присутствии воды. Полученные кривые имеют одинаковый вид, но существенно различаются по времени отверждения вяжущего (рисунок 6).

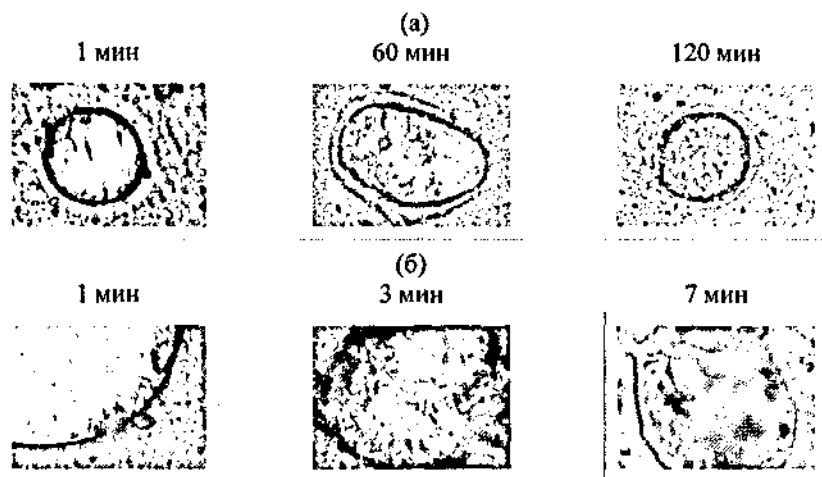


(а) – Гипс+Вода; (б) – Цемент+Вода

Рисунок 6 – Кинетика твердения минерального наполнителя

Твердение гипса протекает в среднем за 10-20 мин., а твердение цемента более чем за 3-4 часа. Тем не менее, кривые твердения имеют две характерные области: первая отражает существенный рост вязкости смеси в первый момент времени в связи с началом реакции гидратации, которая приводит к образованию цементных или гипсовых друз, вторая – еще более резкий рост вязкости, связанный с образованием мостиков между уже сформированными отдельными структурными элементами смеси.

Подобным образом проявляется и кинетика твердения минерального наполнителя в матрице не отвержденного олигомера. Вязкость достигает максимума, который соответствует образованию твердой дисперсной фазы. Кривая выходит на характерное плато, и дальнейший рост вязкости не наблюдается. Исследование микроструктуры эмульсий воды в олигоэпоксиде наполненных различными минеральными добавками (гипс, цемент, кварц) показало, что для исследуемых смесей характерно явление самопроизвольного заполнения наполнителем одной из фаз эмульсии (рисунок 7). Введение в эмульсию гипса приводит в первый момент времени к его попаданию в фазу олигомера, где он растворяется в том небольшом количестве воды (около 1об.%), содержащемся в олигомере. Растворенный гипс диффундирует в фазу воды, где и происходит его окончательное превращение из полуводной формы в двуводную, с образованием множества мелких кристаллов (рисунок 7-б). Подобным образом ведет себя введенный в эмульсию цемент, однако время образования кристаллов в матрице олигомера занимает порядка 2 часов (рисунок 7-а).



(а) – ЭД-20+Вода+Цемент; (б) – ЭД-20+Вода+Гипс

Рисунок 7 – Микроструктура эмульсий ЭД-20+вода, наполненных наполнителями различного типа

Оценка изменения вязкости четырехкомпонентных смесей (ЭД-20+ТЭТА+вода+гипс (или цемент)) показало, что на полученной зависимости явно можно выделить два участка, отвечающие протеканию двух различных процессов. Для смесей, наполненных гипсом, в первый момент времени наблюдается рост вязкости за счет протекания процесса гидратации гипса и роста кристаллов. Затем вязкость растет, благодаря прохождению реакции отверждения эпоксидного олигомера. Аналогично ведут себя смеси, наполненные цементом.

**Глава V - Физико-механические свойства ПКМ, на основе эмульсии воды в олигомере.**

Исследование физико-механических свойств ПКМ проведено на материалах, матрица которых (олигоэпоксид) была отверждена смесевым отвердителем С-550, разработанным специально для работы с эпоксидным олигомером в присутствии воды.

Прежде чем исследовать физико-механические свойства наполненных материалов, на основе отвержденных эмульсий воды в олигоэпоксиде, необходимо было оценить, как влияет их эмульсионная структура матрицы на ее физико-механические свойства. Анализ показал, что введение в олигоэпоксид воды значительно снижает показатели прочности и модуля композита при сжатии за счет снижения эффективного поперечного сечения, обусловленного эмульсионной структурой образцов, а также из-за дефектов. Однако, введение активного разбавителя – ДЭГ-1, способного растворять



воду, присутствующую в эмульсии ЭД-20+вода показало, что прочностные свойства композита значительно увеличиваются (рисунок 8) с увеличением содержания дисперсной фазы. На кривой нагрузка-удлинение появляется характерное плато, наличие которого свидетельствует о том, что для материала с эмульсионной структурой характерны пластические деформации.

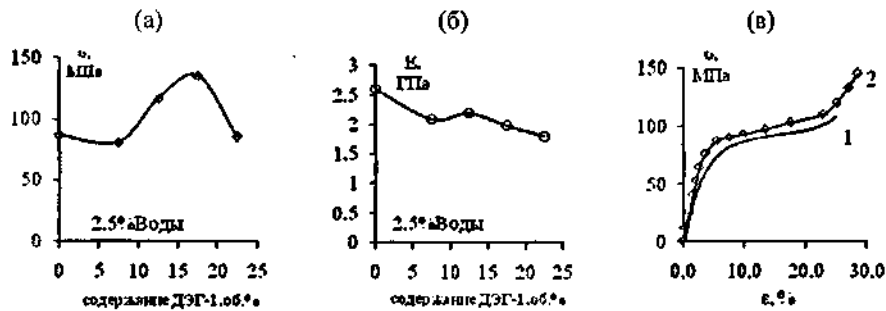


Рисунок 8 - Зависимость прочности при сжатии (1-а), модуля упругости при сжатии (2-б) от концентрации ДЭГ-1 и типичная кривая нагрузка-удлинение для смесей ЭД-20+Отвердитель (1-в) и ЭД-20+ДЭГ-1+Вода+Отвердитель (1-в)

Полученный материал действительно выдерживает большие деформации не только при сжатии, но и при сжатии и растяжении, по сравнению с исходным олигомером. Это связано с тем, что т.к. смесь ЭД-20+ДЭГ-1 имеет эмульсионную структуру, то в отвержденном материале капли ДЭГ-1 в матрице эпоксиды образуют пластичные зоны. Это и вызывает появление больших (до 20об.%) обратимых деформаций, обычно не характерных для реактопластов.

Исследование структуры, реологического поведения и особенностей роста вязкости в процессе отверждения эмульсий на основе воды, вводимой в олигоэпоксид, сделало возможным получение полимерного композиционного материала на основе отвержденного эпоксидного олигомера (матрица) и минерального цементного или гипсового камня (дисперсная фаза).

Физико-механические свойства полученного материала были изучены при соотношении В/Ц и В/Г ~ (0,5;0,5) об.%. Композит получали, меняя порядок смешения компонентов: наполнитель последовательно смешивали с одной из фаз эмульсии, или вводили непосредственно в эмульсию воды в эпоксиде. Целесообразность изменения порядка введения компонентов состояла в том, чтобы выявить, изменится ли структура композита, а, соответственно, и его свойства, при изменении технологии его формирования.

В связи с особенностями твердения цементного камня, описанными в предыдущих разделах, сроки отверждения полимер - цементных образцов составляли – 10 суток при комнатной температуре, затем 8 часов при 80<sup>0</sup>С. Сроки отверждения полимер - гипсовых образцов составляли – 1 сутки при комнатной температуре, затем 8 часов при 80<sup>0</sup>С. При этом, время отверждения эпоксидной матрицы композита составляло не более 1 часа.

Полученные образцы подвергались испытанию на сжатие, в результате чего было сняты показатели прочности при сжатии, модуля упругости и разрушающей деформации. Полученные данные приведены на рисунках 9-11.

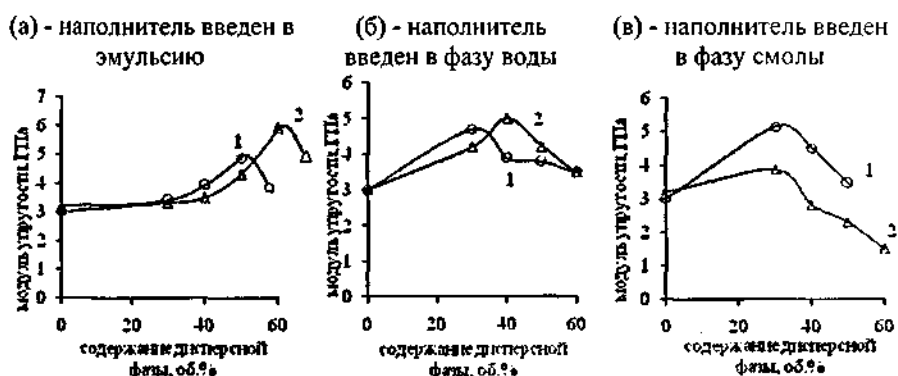


Рисунок 9 – Зависимость модуля упругости ПКМ при сжатии от содержания дисперсной фазы для систем: 1– ЭО+Вода+Цемент; 2 – ЭО+Вода+Гипс

Из зависимостей, приведенных на рисунках 9-11 видно, что значения модуля упругости, прочности и деформации при сжатии принципиально не меняются при изменении порядка введения компонентов при смешении. Однако, можно отметить, что для ПКМ, в которых минеральную добавку вводили в фазу олигомера (серия в), прочность и модуль упругости для материалов на основе гипса существенно выше, чем для материалов на основе цемента. Это, по-видимому, связано с тем, что за время «схватывания» матрицы (менее 1 часа) гипс успевает образовать прочную дисперсную фазу, а цемент не успевает.

Для ПКМ, в которых минеральную добавку вводили в водную фазу (серия б), что способствовало образованию минерального камня, прочность и модуль упругости для материалов на основе цемента были выше, т.к. эти

показатели у цементного камня существенно (в 2 раза) выше, чем у гипсового.

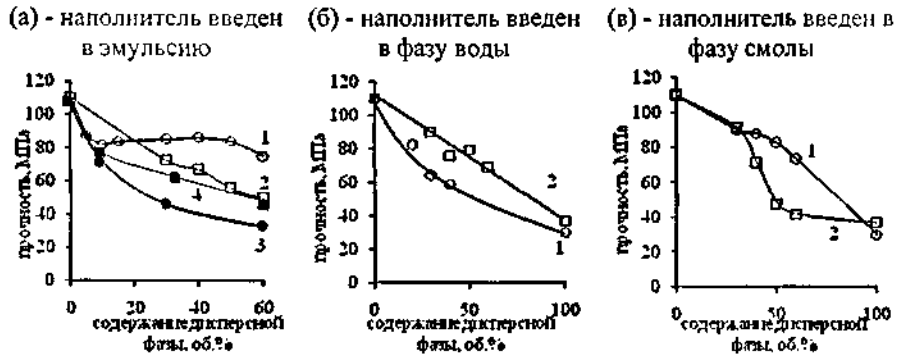


Рисунок 10 – Зависимость прочности ПКМ при сжатии от содержания дисперсной фазы для систем: 1 – ЭО+Вода+Гипс; 2 – ЭО+Вода+Цемент; 3 – ОЭМ+Вода+Цемент; 4 – ОЭМ+Вода+Гипс

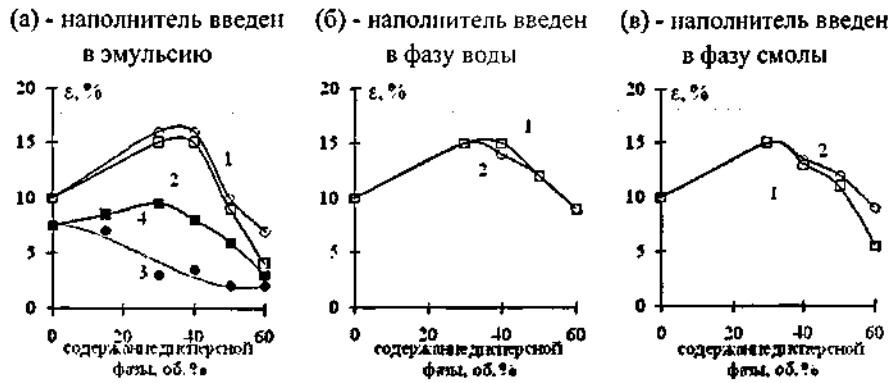


Рисунок 11 – Зависимость деформации ПКМ при сжатии от содержания дисперсной фазы для систем: 1 – ЭО+Вода+Цемент; 2 – ЭО+Вода+Гипс; 3 – ОЭМ+Вода+Цемент; 4 – ОЭМ+Вода+Гипс

Введение добавок в эмульсию воды в эпоксидах приводит к более значительному росту величины модуля упругости вплоть до 60об.% содержания дисперсной фазы, т.к. каждая минеральная добавка попадает в наиболее родственную ей фазу эмульсии. Исследование структуры показали, что именно при таком порядке введения компонентов при смешении наблюдается наиболее равномерное распределение сформированного двухводного гипса или цемента в матрице олигомера. Это также

---

подтверждается хорошими прочностными показателями полученного таким образом материала – прочность существенно не изменяется до 60об.% содержания дисперсной фазы.

Представленные на рисунке 11 кривые деформации показывают, что при любом порядке введения компонентов при смешении значительного изменения показателей деформации не происходит, т.к. ПКМ обладает эмульсионной структурой во всех случаях.

Необходимо также отметить, что показатели прочности при сжатии и деформации при сжатии для материала, полученного на основе олигоэпоксида марки ЭД-20 значительно превышают прочностные свойства композитов на основе олигоэфира (рисунок 10а, 11а, кривые 3,4).

Таким образом, можно заключить, что порядок введения компонентов при смешении влияет на структуру полученных композитов, что находит свое проявление при исследовании физико-механических свойств. Необходимо отметить, что принципиальным образом эксплуатационные свойства ПКМ не будут зависеть от технологии смешения компонентов, однако получение более высоких механических показателей проявляется для композитов, полученных при введении наполнителя в эмульсию воды в олигоэпоксиде.

Проведенные исследования показали, что можно получать ПКМ нового типа, формируя комплекс технологических и эксплуатационных свойств при его создании. Такой материал обладает свойствами, превышающими по показателям прочности, модуля и деформации обычные бетоны, а также подобные материалы, полученные на основе олигоэфиров.

#### Выводы

1. Исследована структура и комплекс технологических и эксплуатационных свойств гетерофазных полимерных композиционных материалов, получаемых на основе эмульсии воды в олигомере, при одновременном протекании химических реакций образования минерального материала в дисперсной фазе (реакция гидратации цемента или гипса) и реакции отверждения матрицы олигомера (взаимодействие олигомеров с отвердителем).
2. При исследовании реологических свойств эмульсий воды в вязком олигомере, являющейся матрицей для получения ПКМ нового типа обнаружен существенный, десятикратный рост вязкости эмульсии при увеличении концентрации менее вязкой дисперсной фазы. Показано, что определяющим фактором в описании реологии эмульсий является соотношение между поверхностным натяжением дисперсной фазы ( $\sigma_2$ ) и дисперсионной среды ( $\sigma_1$ ). Если  $\sigma_2 > \sigma_1$ , то при течении капли такой

жидкости практически не деформируются и ведут себя подобно упругим сферам – вязкость такой смеси растет при увеличении концентрации дисперсной фазы. Если же  $\sigma_2 < \sigma_1$ , то при течении такой эмульсии капли способны сильно деформироваться в направлении потока – вязкость эмульсии падает при увеличении концентрации дисперсной фазы.

3. Показано, что формирование структуры полученного ПКМ протекает по принципу селективности наполнения одной из фаз эмульсии олигомер-вода, не зависимо от порядка введения компонентов при смешении. Селективность самопроизвольного выбора наполнителем одной из фаз эмульсии обусловлена природой наполнителя и межфазным натяжением на границе олигомер-вода. В связи с этим, влиять на структуру такого материала можно путем введения ПАВ, снижающих межфазное натяжение, что будет приводить к существенному уменьшению эффекта селективности.
4. Установлено, что рост общей вязкости эмульсий описывается уравнениями, моделирующими процесс течения систем, наполненных твердыми частицами, например, уравнением Мулли или степенной моделью зависимости относительной вязкости от свободного объема. Разница состоит лишь в отличных друг от друга значениях коэффициента сопротивления частицы внешним сдвиговым деформациям для жидких сфер ( $n = 1$ ) и для твердых частиц ( $n = 2,5$ ).
5. Исследован рост вязкости эпоксидного олигомера в присутствии как моноаминов, так и полиаминов. Поведение полученных линейных молекул (ЭО + моноамин) и пространственных полимеров (ЭО + полиамин) подчиняется одинаковым закономерностям. Максимальный рост вязкости для олигоэпоксида как в присутствии моноамина, так и в присутствии полиамина, соответствует стеклованию смеси. Однако, смесь с моноамином остается в нешитом, застеклованном состоянии, образуя твердый, но плавкий и растворимый материал, в то время как взаимодействие эпоксида с полиамином в итоге приводит к образованию сетки химических связей, и получению твердого, неплавкого материала.
6. Исследованы физико-механические свойства смесей «эпоксидный олигомер + ДЭГ-1» в присутствии 2,5 и 5 об.% воды. Показано, что полученные смеси обладают повышенными значениями прочности при сжатии, по сравнению с чистым олигомером, что связано с тем, что ДЭГ-1 пластифицируется водой и образует высокоэластические частицы небольшого размера (около 1 мкм) в матрице олигоэпоксида, что приводит к значительному упрочнению матрицы.
7. Исследовано влияние порядка введения компонентов при смешении на комплекс физико-механических свойств получаемого материала. Показано,

---

что порядок введения компонентов при смешении не влияет принципиально на свойства полученного композита, что значительно упрощает технологию его получения. Однако, сравнивая физико-механические показатели ПКМ, полученных при различном порядке введения минеральных добавок, установлено, что при введении добавок в водную фазу эмульсии более высокой прочностью и модулем упругости обладают составы на основе цемента, т.к. показатели цементного камня существенно выше показателей гипсового камня. При введении добавок в олигомерную фазу эмульсии преимуществами обладают рецептуры, содержащие гипс, т.к. он за время «схватывания» матрицы успевает сформировать прочную дисперсную фазу, а цемент не успевает. Введение добавок в уже готовую эмульсию дает наиболее равномерное распределение цемента или гипса в матрице олигомера. Придельная деформация новых материалов существенно выше, чем у отвержденного эпоксидного олигомера или цементного и гипсового камня, что связано с эмульсионной структурой композита, возникающей при любом способе смешения его компонентов. Полученный материал обладает свойствами, превышающими по показателям прочности, модуля и деформации обычные бетоны, а также подобные материалы, полученные на основе олигоэфира.

#### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Дрожжин Д.А., Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Кулезнев В.Н., Урьев Н.Б. / Структура и физико-механические свойства гибридных композиций на основе ненасыщенного полиэфирного олигомера и портландцемента / Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2006, т. 49, вып. 3
2. Саматадзе А. И., Суриков П. В., Кандырин Л. Б. / Изменение вязкости с ростом концентрации дисперсной фазы в эмульсиях на основе эпоксиановых олигомеров / Все материалы. Энциклопедический справочник, 2010, №5
3. Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. / Особенности реологического поведения эмульсий и суспензий на основе эпоксианового олигомера / Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2011, Т.54, №3, с. 40-43
4. Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. / Реокинетические особенности отверждения эпоксидных олигомеров триэтилтетрамином и другими аминами / Пластические массы, 2010
5. Дрожжин Д.А., Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Кулезнев В.Н., Урьев Н.Б. / Структура и физико-механические свойства гибридных композиций на основе ненасыщенного полиэфирного олигомера и портландцемента / В кн.

- Тез. Докл. III Всеросс. научн. конф. «Физико-химия процессов переработки полимеров» Иваново, 10-12 окт. 2006. – С. 101
6. Саматадзе А.И., Кандырин Л.Б. / Исследование реологических свойств наполненных и ненаполненных эмульсий на основе олигоэфирмалеината и воды / В кн. Тез. Докл. XVII Менделеевском конкурсе студентов-химиков, Самара, 2007. – С. 120
7. Саматадзе А.И., Шеулова Л.К., Кулезнев В.Н., Л.Б. Кандырин / Реология наполненных и ненаполненных эмульсий типа олигоэфир-вода (олигоэпоксид-вода) / В кн. Тез. Докл., 24 симпозиум по реологии, 3-7 июня, Карачарово, 2008. – С. 39
8. Саматадзе А.И., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. / Влияние ПАВ на структуру и реологические свойства наполненных и ненаполненных водо-олигомерных эмульсий / В кн. Тез. Докл. Конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, МГУ, июнь, 2008г. – С.97
9. Саматадзе А.И., Савельева Д.В., Суриков П.В., Кандырин Л.Б. / Реологические свойства воды в эпоксидных олигомерах / В кн. Тез. Докл. X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сентября 2009 г. – С.175
10. Саматадзе А.И., Гурочкин Д.А., Суриков П.В., Кандырин Л.Б. / Получение нового композиционного материала путем выращивания наполнителя в матрице олигомера и анализ его физико-механических свойств / В сборнике научных тезисов участников фестиваля Научно-Технического творчества молодежи западного административного округа города Москвы, Москва, 2009 г. - 7
11. Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. / Реологические свойства дисперсий на основе эпоксидных олигомеров / В кн. Тез. Докл. IV Всероссийской научной конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров», Иваново, 6-8 октября, 2009 г. – С.23
12. Саматадзе А.И., Гурочкин Д.А., Суриков П.В., Кандырин Л.Б. / Получение нового композиционного материала путем выращивания наполнителя в матрице олигомера и анализ его механических свойств / В кн. Тез. Докл. III Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2009», Москва, 13-14 ноября, 2009г. – С.75
13. Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кандырин Л.Б. / Получение полимер-минерального композиционного материала на основе эпоксидного олигомера / В кн. Тез. Докл. XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2010», Суздаль, 29 июня-2 июля, 2010г. – С.120

---

14. Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кандырин Л.Б. / Получение полимер-минерального композиционного материала путем превращения наполненной эмульсии воды в эпоксидном олигомере в суспензию / в Кн. Тез. Докл. Всероссийской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии, НМТ-2010», Москва, МАТИ, 16-18 ноября 2010 г. - С.103



Для заготовок

---

Для заметок

---

Заказ № 30-П/05/2011 Подписано в печать 16.05.2011 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,1

---



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30  
[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; e-mail: [info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)

---

2011A

11304

11 - 11304