

УДК 541.64:532.135:539.2

СМЕСИ ОЛИГОМЕРОВ: РЕОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА¹

© 2008 г. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117576 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 04.10.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Обсуждены особенности фазовой структуры, реологических свойств и механических характеристик отверженных и жидких смесей реакционноспособных олигомеров и наполненных композиций на их основе, представляющих собой эмульсии. Одними из основных факторов, определяющих свойства этих смесей, являются их фазовый состав и коллоидно-химическая структура. В наполненных эмульсиях возможно неравномерное распределение наполнителя по фазам. Если при отверждении двухфазных смесей реакционноспособных олигомеров фиксируется их эмульсионная структура с селективным наполнением, то они могут проявлять весьма неожиданные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных типов полимерных композиционных материалов важное место занимают смеси полимеров, систематическое исследование которых началось более полувека назад, но их свойства продолжают привлекать внимание исследователей и в настоящее время. Известно [1, 2], что при использовании смесей полимеров достигается расширение гаммы свойств материалов без синтеза новых веществ, создание ударопрочных, термостойких, высокомодульных материалов, улучшение технологических свойств при переработке и многое другое. На отмечающей юбилей кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета исследование смесей полимеров началось в 1959 г. [3]. Имени проф. А.А. Тагер нет в числе соавторов данной работы, но ее влияние на эту и другие работы того периода несомненно. В дальнейшем исследование смесей полимеров на кафедре ВМС постоянно развивалось и внесло достойный вклад как в термодинамику и реологию смесей, так и в изучение критических явлений в процессе фазового расслоения.

¹Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: kuleznev@mitht.ru (Кулезнев Валерий Николаевич);
kandyrin@mitht.ru (Кандырин Леонид Борисович).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами данного исследования являлись следующие.

1. Смеси эпоксидных олигомеров на основе диглицидиловых эфиров бисфенола А (**ДГЭБА**): ЭД-20, ЭД-16, ЭД-22 (Россия), DER330 (“Dow Chemical”, США), диглицидилового эфира бисфенола F (**ДГЭБ-Ф**), диглицидилового эфира бутандиола (**ДГЭБД**). Отверждение эпоксидных олигомеров и смесей на их основе проводили в присутствии стандартного аминного отвердителя триэтилентетрамина (**ТЭТА**).

2. Смеси отечественных олигоэфирмалеинатов на основе диэтилен(дипропилен)гликоля, фталевого и малеинового ангидридов (ПН-1, ПН-12, ПН-101), а также новых зарубежных химически стойких и теплостойких олигоэфирмалеинатов на основе неопентилгликоля и терефталевой или изофталевой кислот фирм “Sinolite” и “Vialpal” (Австрия), “Silmar” (США) и т.д. В качестве наполнителей водо-олигомерных эмульсий применяли молотый оксид кремния (маршалит), а также портландцемент или гипс, способные при взаимодействии с водой образовывать в олигомерной матрице структуру цементного или гипсового камня. Отверждение олигоэфиров и смесей на их основе проводили в присутствии стандартного инициатора (перекись метилэтилкетона).

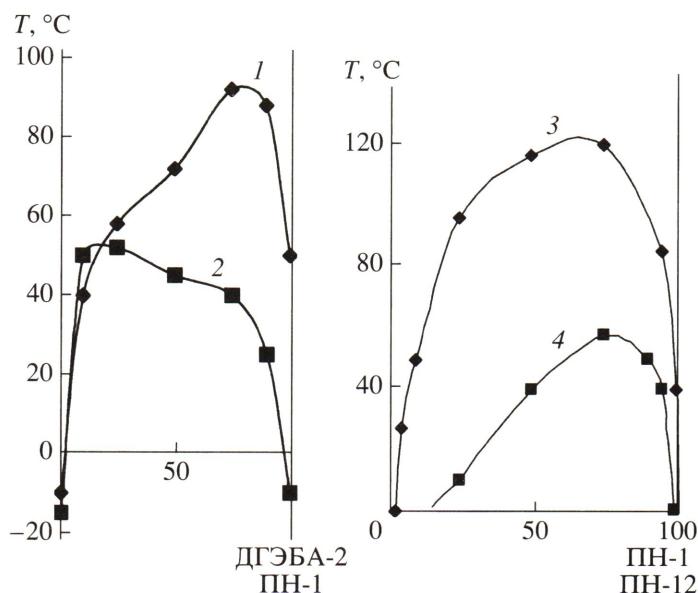


Рис. 1. Фазовые диаграммы двухфазных смесей: 1 – эпоксидные олигомеры ДГЭБД-3 (тример) и ДГЭБА-2 (димер), 2 – изофталевый олигоэфир Silmar-93 и ортофталевый олигоэфир ПН-1, 3 – изофталевый олигоэфир Viapal-47 и ортофталевый олигоэфир ПН-1, 4 – изофталевый олигоэфир Viapal-47 и ортофталевый олигоэфир ПН-12.

ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Для большинства смесей полимеров характерна взаимная нерастворимость. Они представляют собой двухфазные (для бинарных смесей) или многофазные эмульсии, поэтому их свойства, в большинстве случаев, определяются свойствами полимера, образующего непрерывную фазу (матрицу). Для смесей реакционноспособных олигомеров взаимная растворимость встречается не редко, вследствие чего они часто находятся в однофазном состоянии. Видимо, с точки зрения систематики исследование смесей олигомеров тем и интересно, что здесь гораздо легче, чем в смесях полимеров, перейти от однофазной смеси к двухфазной, получить полную фазовую диаграмму, оценить изменение свойств системы в области составов вблизи бинодали. Помимо самостоятельного значения смеси олигомеров могут рассматриваться как удобная модель смесей полимеров, поскольку энтропийный фактор сохраняет заметный вклад в изменение термодинамического потенциала при образовании смеси. Повышение ММ олигомеров на начальных стадиях отверждения приводит к расслаиванию смесей и, следовательно, к образованию материалов с гетерофазной структурой [4].

Настоящее исследование фазовой структуры смесей олигомеров проводили стандартным методом помутнения и контролировали методом оптической микроскопии. Оказалось, что ряд смесей близких по природе олигомеров (например, смеси ортофталевых эфиров) образует растворы, т.е. обладает однофазной структурой. Некоторые смеси на основе олигомеров со значительно различающимся химическим составом (например, смеси ортофталевых и изофталевых эфиров) обладали двухфазной структурой (рис. 1), т.е. образовывали эмульсии. С увеличением ММ олигомеров при отверждении их взаимная растворимость уменьшается, и исходно однофазная смесь может переходить в двухфазную. Так, например, повышение ММ эпоксидных олигомеров (ДГЭБД и ДГЭБА) достигали их реакцией со стехиометрическим количеством анилина (рис. 1), что позволило получать взаимно нерастворимые двухфазные смеси. С этой же целью ММ олигомера ДГЭБ-Ф, растворимого в ДГЭБА, повышали путем кратковременной (10–20 мин, 25°C) предварительной реакции его смеси с отвердителем (ТЭТА) перед получением композиции с олигомером ДГЭБА, которая оказалась двухфазной [5].

Таким образом, исследованные композиции на основе эпоксидных олигомеров представляли собой или однофазные смеси ДГЭБА (ЭД-20) + ДГЭБ-Ф,

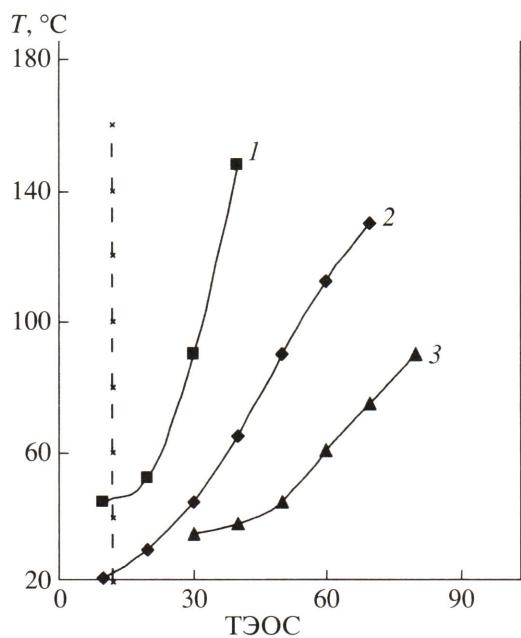


Рис. 2. Фазовые диаграммы смесей эпоксидных олигомеров ЭД-20 (1), ЭД-16 (2) и DER330 (3) с тетраэтоксисиланом. Штриховая линия соответствует примерной растворимости ТЭОС в отверженных олигомерах.

или двухфазные смеси ДГЭБД-3 (тример) + + ДГЭБА-2 (димер), ДГЭБА + ДГЭБ-Ф-1 (после выдержки с ТЭТА). Композиции на основе олигоэфирмалеинатов были также либо однофазными (ПН-1 + ПН-101), либо двухфазными смесями (Silmar-93 + ПН-1, Viapal-47 + ПН-1, Viapal-47 + + ПН-12). Для получения водо-олигомерных эмульсий олигоэфирмалеинат Sinolite 0561 смешивали с разным количеством воды.

Интересные результаты были получены при исследовании смесей органических олигомеров (эпоксидных или эфирных) со способными к поликонденсации кремнийорганическими эфирами — низкомолекулярным тетраэтоксисиланом (ТЭОС) или более высокомолекулярным этилсиликатом (ЭТ-40). Растворимость кремнийорганических эфиров быстро уменьшалась с ростом ММ эпоксидного олигомера ($\text{DER330} < \text{ЭД-22} < \text{ЭД-20} < \text{ЭД-16}$) или эфира ($\text{TЭОС} < \text{ЭТ-40}$), т.е. эти смеси также могли образовывать двухфазные эмульсии (рис. 2). Эмульсии обладали относительной стабильностью в течение 2–3 суток, но все же расплаивались, особенно быстро при высоких концентрациях низковязких эфиров. В настоящей работе мы исследовали также частично совместимые смеси эпоксидных олигомеров с ТЭОС и

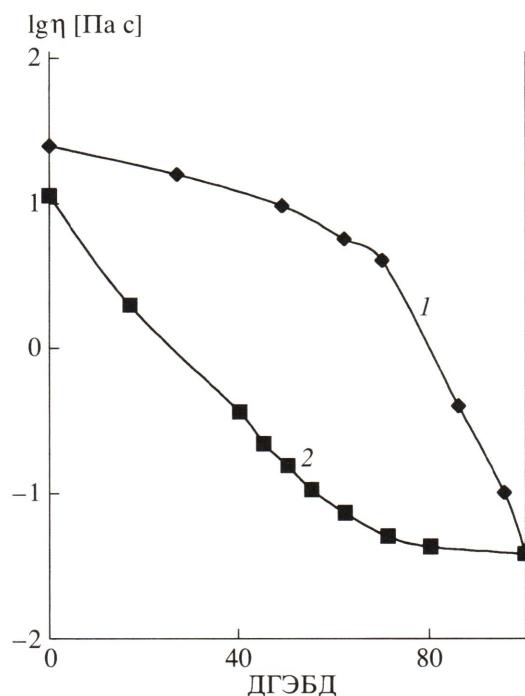


Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости от состава смесей эпоксидных олигомеров ЭД-20 (1) и ЭД-22 (2) с ДГЭБД.

взаимно нерастворимые смеси эпоксидных олигомеров с ЭТ-40.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Реологические свойства смесей олигомеров исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборах “Реотест-2” и “Брукфильд” и нашли, что логарифм вязкости однофазных смесей олигомеров менялся аддитивно с изменением состава. Зависимости реологических свойств двухфазных смесей от состава выражались вогнутыми или выпуклыми кривыми [6] (рис. 3).

Вязкость эмульсий кремнийорганических эфиров (ТЭОС и ЭТ-40) в эпоксидном олигомере ЭД-20 уменьшалась с ростом концентрации низковязкого компонента (рис. 4а).

Значительный интерес представляло исследование эмульсий с резко различной гидрофильностью фаз, например водных эмульсий олигомеров. На рис. 4б показан пример зависимости вязкости от состава эмульсии олигоэфир–вода. Как видно, вязкость эмульсий несколько возрастает с увеличением концентрации водной фазы, вплоть

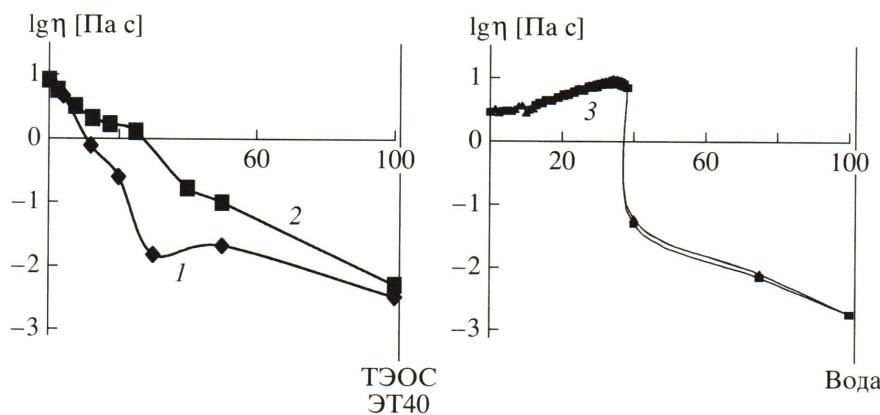


Рис. 4 Зависимость логарифма вязкости от состава смесей эпоксидного олигомера ЭД-20 с кремнийорганическими эфирами ТЭОС (1) и ЭТ-40 (2), а также олигоэфира Sinolite 0561 с водой (3).

до обращения фаз. Вязкость водо-олигомерных эмульсий при высоких концентрациях олигомера уменьшалась с повышением скорости сдвига.

Таким образом, одним из основных факторов, определяющим свойства смесей реакционноспособных олигомеров, как и смесей полимеров, является коллоидно-химическая структура материала.

РЕОЛОГИЯ НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Вязкость наполненных олигомерных композиций растет с увеличением содержания наполнителя, и концентрационная зависимость вязкости обычно описывается уравнением Муни [7]

$$\eta_{\text{отн}} = \exp\left(\frac{K_E \phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}}\right), \quad (1)$$

где K_E – коэффициент Эйнштейна ($E_E = 2.5$), ϕ_{\max} – предельная степень заполнения объема наполнителем. Однако эта зависимость обычно хорошо выполняется лишь в области умеренных концентраций наполнителя (до 20–25 об. %). Для оценки вязкости смесей при более высоких концентрациях наполнителя было предложено применять степенное уравнение [8]

$$\eta_{\text{отн}} = K(\phi_{\max} - \phi)^n, \quad (2)$$

где разность $\phi_f = \phi_{\max} - \phi$ представляет собой “свободный” (доступный) объем наполненной системы, n – показатель степени. Из рис. 5 следует, что

степенная зависимость указанного типа хорошо выполняется вплоть до очень высокого содержания наполнителя. При этом показатель степени n в уравнении близок по величине к коэффициенту Эйнштейна (2.4–2.6).

Распределение наполнителя в смеси олигомеров зависит от того, в какую фазу он введен [9]. Наполняя в одинаковой степени обе олигомерные фазы перед смешением, получаем смесь с равномерным содержанием наполнителя в каждой фазе. Наполняя одну из двух фаз, при смешении получаем смесь, в которой наполнитель содержится только в данной фазе (рис. 6). При этом

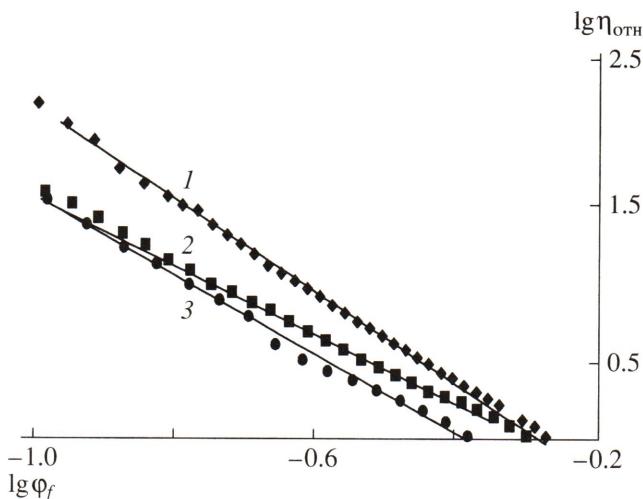


Рис. 5. Зависимость логарифма относительной вязкости от логарифма свободного объема для наполненного олигоэфира Sinolite 0651. Наполнители: 1 – маршалит, 2 – цемент, 3 – гипс. Прямые – расчет по уравнению (2), точки – эксперимент. Точка пересечения прямых с абсциссой соответствует ϕ_{\max} наполнителя.

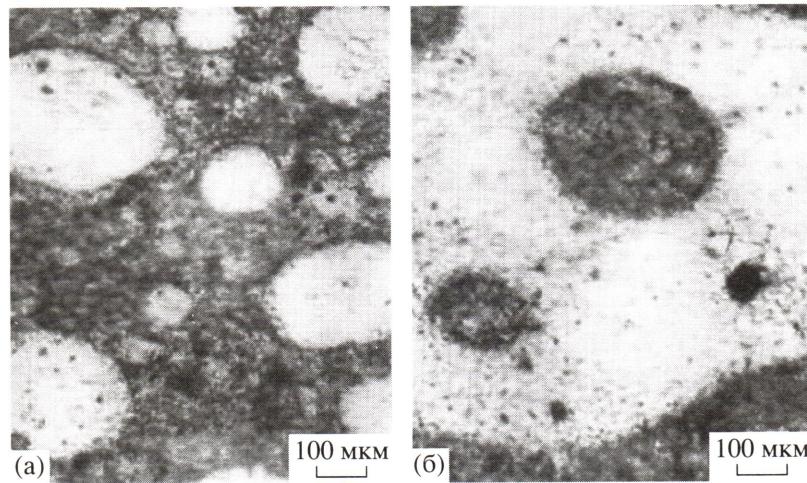


Рис. 6. Микроструктура двухфазных смесей олигоэфиров Viapal-47 и ПН-1 (1 : 1) после введения 20 об. % маршалита в фазу Viapal-47 (а) и в фазу ПН-1 (б).

заметной миграции наполнителя из фазы в фазу практически не наблюдается, что связано с небольшой величиной напряжений сдвига, создаваемых в процессе смешения из-за низкой исходной вязкости компонентов (<10 Па с).

Зависимость вязкости от состава смесей с селективным наполнением оказалась немонотонной. Если обеспечивать постоянное содержание наполнителя в смеси с селективным наполнением, не обращая внимания на то, в какой фазе этот наполнитель находится, то при изменении олигомерного состава смеси наблюдали значительное повышение ее вязкости в целом [9]. Расчет вязкости для селективно наполненных смесей олигомеров не представляет больших трудностей. Его можно провести по уравнению Бедо [10], предложенному для расчета вязкости ненаполненных двухфазных смесей:

$$\eta_{\text{смеси } 1} = \eta_1 \left\{ 1 + 2.5x_2 \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2 + 1.5\eta_1} \times \right. \\ \left. \times \left[1 - x_2 \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2 + 1.5\eta_1} \right]^{-1} \right\}, \quad (3)$$

где η_1 и η_2 – вязкость непрерывной и дисперсной фаз смеси, x_2 – объемная доля дисперсной фазы.

Поскольку введение наполнителя в одну из фаз смеси меняет ее объемную долю в композиции, следует провести корректировку объемных

долей каждой из фаз в смеси за счет присутствия наполнителя в наполненной фазе. Если степень наполнения смеси составляет ϕ , то объемная доля непрерывной фазы в ней равна $\phi_{\text{непр}} = \phi/(1-x_2)$, а объемная доля дисперсной фазы $\phi_{\text{дисп}} = \phi/x_2$. Расчет вязкости наполненной фазы можно провести по степенной модели [4]: $\eta_{\text{нап. фазы}} = \eta_{\text{фазы}} K \phi_f^{-n}$, где $K = (\phi_{\text{max}})^n$, а ϕ_f – “свободный” объем.

Расчет вязкости селективно наполненных смесей по усовершенствованной модели Бедо [11] дал следующий результат: при селективном наполнении непрерывной фазы получили

$$\eta_{\text{смеси } 1\text{н}} = \eta_1^* \left\{ 1 + 2.5 \frac{x_2}{1 + \phi \eta_2 + 1.5 \eta_1^*} \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \frac{x_2}{1 + \phi \eta_2 + 1.5 \eta_1^*} \frac{\eta_2 - \eta_1^*}{\eta_2 + 1.5 \eta_1^*} \right]^{-1} \right\} \quad (4)$$

(η_1^* – вязкость наполненной непрерывной фазы); при селективном наполнении дисперсной фазы

$$\eta_{\text{смеси } 1\text{д}} = \eta_2^* \left\{ 1 + 2.5 \frac{(1-x_2) + \phi}{1 + \phi} \frac{\eta_1 - \eta_2^*}{\eta_1 + 1.5 \eta_2^*} \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \frac{(1-x_2) + \phi}{1 + \phi} \frac{\eta_1 - \eta_2^*}{\eta_1 + 1.5 \eta_2^*} \right]^{-1} \right\} \quad (5)$$

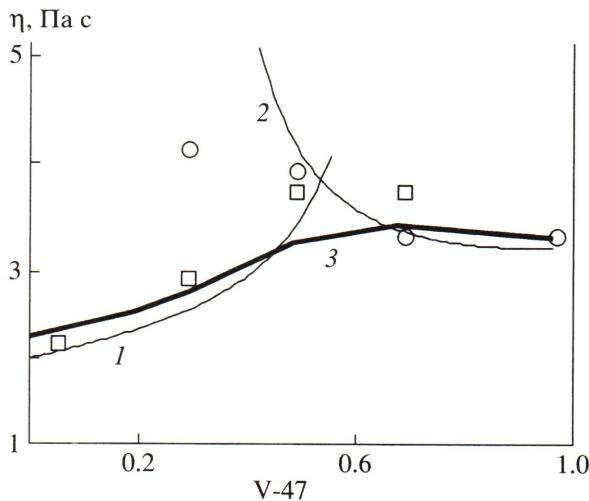


Рис. 7. Зависимость вязкости от состава селективно наполненных двухфазных смесей олигоэфиров ПН-1 и Viapal-47. Содержание наполнителя 20 об. % и постоянно в расчете на всю смесь. 1, 2 – расчет по уравнению (4), 3 – экспериментальная зависимость при одинаковом наполнении обеих фаз. Точки – экспериментальные зависимости при селективном наполнении фаз: квадраты – наполнитель в фазе ПН-1, кружки – наполнитель в фазе Viapal-47.

(η_2^* – вязкость наполненной дисперсной фазы). Сопоставление представленных уравнений с экспериментом (рис. 7) показало, что вязкость смесей, содержащих наполнитель в непрерывной и в дисперсной фазе, действительно существенно различается.

На зависимостях модуля упругости от состава отверженных эмульсий с селективным наполнением одной из фаз (при постоянной концентрации наполнителя в целом) также проявляется существенная немонотонность, обусловленная увеличением дозировки наполнителя в этой фазе. Селективность наполнения в смесях олигомеров и в данном случае можно оценить по уравнению Бедо (3). Тогда расчет зависимости модуля упругости наполненной фазы E_1^* от объемного содержания наполнителя ϕ можно провести по формуле Льюиса–Нильсена [12], применяющейся для описания упругих свойств наполненных полимеров:

$$E_1^* = E_1 \left[\frac{1 + AB\phi}{1 - BC\phi} \right], \quad (6)$$

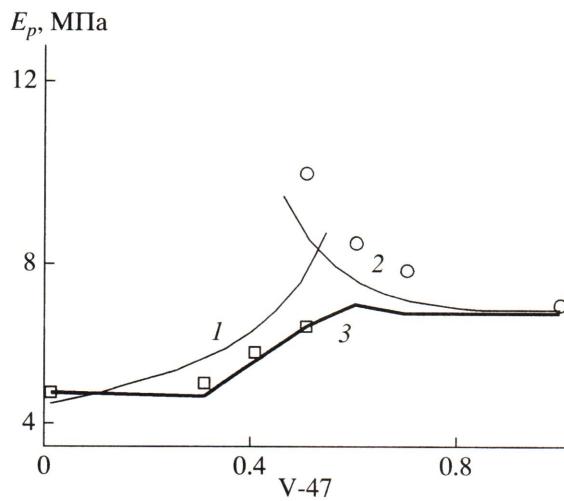


Рис. 8. Зависимость модуля упругости при растяжении от состава селективно наполненных смесей олигоэфиров ПН-1 и Viapal-47. Содержание наполнителя 20 об. % и постоянно в расчете на всю смесь. 1, 2 – расчет по уравнению (4), 3 – экспериментальная зависимость при одинаковом наполнении обеих фаз. Точки – экспериментальные зависимости при селективном наполнении фаз: квадраты – наполнитель в фазе ПН-1, кружки – наполнитель в фазе Viapal-47.

где E_1 – модуль упругости ненаполненной фазы 1, величина A рассчитывается с учетом коэффициента Пуассона непрерывной фазы – v [$A = (7 - 5v)/(8 - 10v)$], величина B зависит от соотношения модуля упругости наполнителя E_h и полимера E_1 [$B = (E_h/E_1 - 1)/(E_h/E_1 + A)$], а величина C определяется значением коэффициента предельного заполнения объема наполнителем – Φ_{max} [$C = 1 + \phi(1 - \Phi_{max})/\Phi_{max}^2$]. Расчетные формулы в данном случае выводятся аналогично формулам (4), (5). И здесь наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей (рис. 8).

Эффект селективного наполнения, который был описан ранее [9], требовал проведения специальных операций по введению наполнителя в одну из двух фаз смеси. Однако этот же эффект был весьма неожиданно обнаружен и для эмульсий олигоэфир–вода, наполняемых кварцем, цементом или гипсом. Оказалось, что кварц с его гидрофильной поверхностью при любом порядке смешения компонентов располагается в водной фазе, а менее гидрофильные наполнители – цемент или

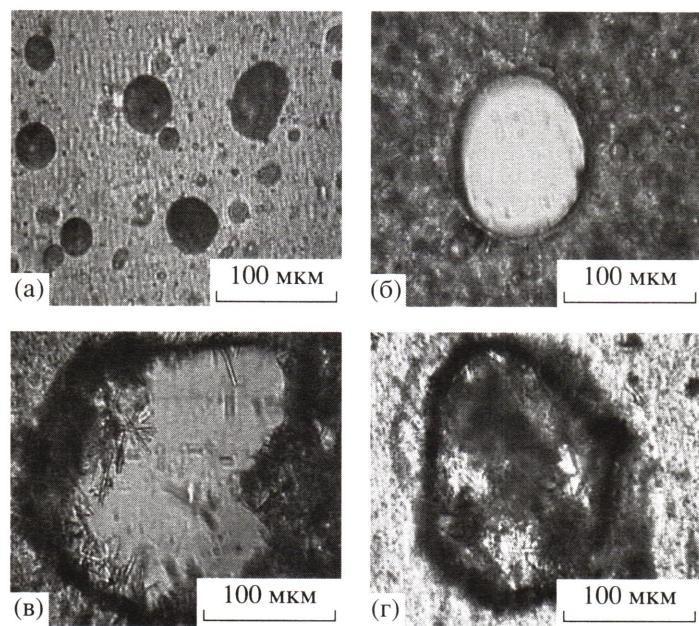


Рис. 9. Структура модельных эмульсий олигоэфира Sinolite 0561–вода (23.3 об. % воды). Наполнители: 1 – маршалит, 2 – цемент, 3, 4 – гипс (через 2 и 20 мин соответственно). Содержание наполнителя в модельных эмульсиях 1.6 об. %.

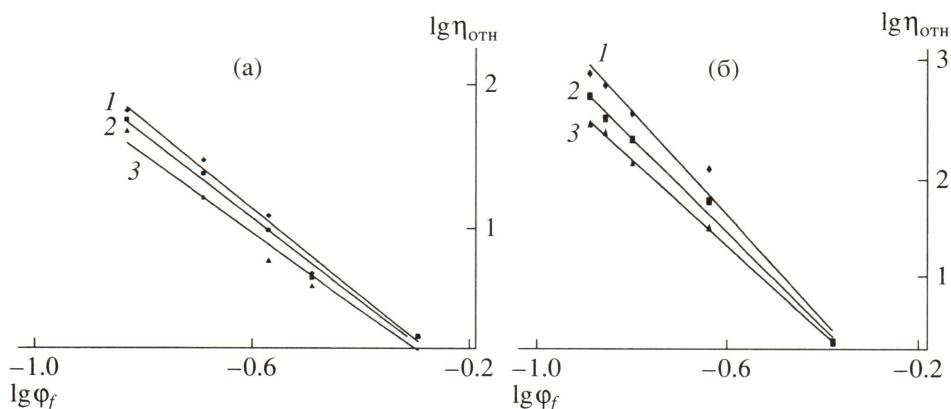


Рис. 10. Зависимость логарифма относительной вязкости от логарифма свободного объема для эмульсий олигоэфир Sinolite 0561–вода (23.3 об. % воды). Наполнители: 1 – маршалит, 2 – цемент, 3 – гипс. $n = 6-7$ (а) и $7-8$ (б). Прямые – расчет по уравнению (2), точки – эксперимент.

гипс – в олигомерной фазе (рис. 9). В процессе гидратации частицы гипса перемещаются в водную фазу (рис. 9в, 9г). Вязкость наполненных эмульсий типа олигэфир–вода также хорошо описывается уравнением (2), однако показатели степени в этом уравнении оказались более высокими (рис. 10), что указывает на повышенную интенсивность взаимодействия наполнителя с матрицей.

Таким образом, в наполненных эмульсиях реакционноспособных олигомеров, а также в эмульсиях типа олигомер–вода возможны новые

эффекты, приводящие к существенному изменению свойств смесей.

РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Реокинетика отверждения смесей олигомеров также отличалась своими особенностями. Однофазные смеси характеризовались более медленным увеличением вязкости во времени по сравнению с индивидуальными компонентами, для которых характерен резкий рост вязкости в момент

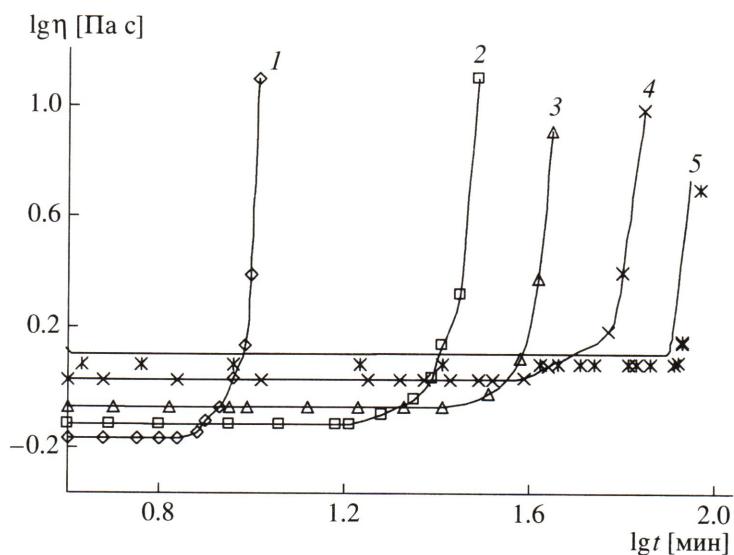


Рис. 11. Реокинетика отверждения смесей олигоэфиров ПН-1 и ПН-101 состава 100 : 0 (1), 75 : 25 (2), 50 : 50 (3), 25 : 75 (4) и 0 : 100 (5).

отверждения (рис. 11). Это объясняется совместным влиянием на вязкость смеси быстро и медленно отверждающихся компонентов. Такой характер изменения вязкости упрощает технологию изготовления изделий вследствие более медленного прохождения усадки и саморазогрева смеси. К тому же, например, смешение высокопрочной и теплостойкой смолы с более дешевой ординарной смолой позволяет получать смеси с улучшенными прочностными показателями, но с меньшей стоимостью.

Для двухфазных смесей олигомеров реокинетика отверждения определяется тем, какой из олигомеров находится в непрерывной фазе, а какой – в дисперсной. Скорость отверждения смеси определяет, естественно, олигомер, находящийся в непрерывной фазе. Для смесей высоковязких эпоксидных олигомеров с низковязким ТЭОС на логарифмических кривых зависимости вязкости от времени наблюдалось плата, свидетельствующее о расслаивании смеси (рис. 12, кривые 2, 3). В целом с увеличением концентрации ТЭОС в отверждающейся смеси протяженность платы на временной зависимости вязкости увеличивалась.

Таким образом, если при отверждении наполненных двухфазных смесей реакционноспособных олигомеров при наличии селективного наполнения фиксируется структура эмульсии, то они проявляют новый комплекс свойств.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Механические свойства отвержденных смесей реакционноспособных олигомеров также определяются их фазовой структурой. Для однофазных смесей они изменяются симбатно составу смеси (рис. 13, кривые 1–3), а для двухфазных – эти зависимости описываются S-образными кривыми (рис. 13, кривые 4–6). Если же в процессе отвер-

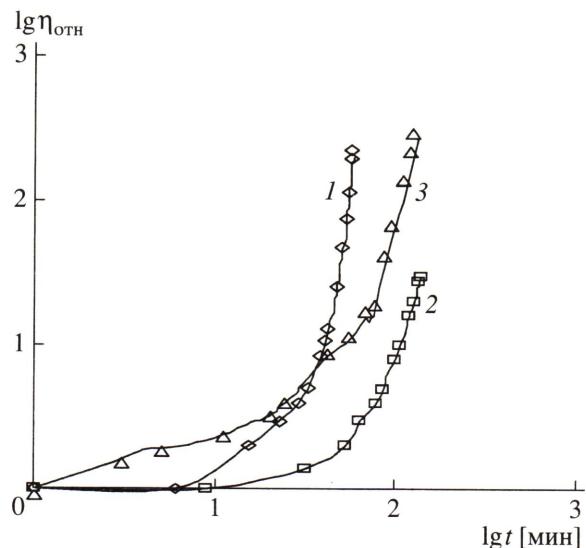


Рис. 12. Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных кремнийорганическими эфирами. 1 – олигомер ЭД-20 без модификатора, 2 – олигомер ЭД-20 + 30 об. % ТЭОС, 3 – олигомер ЭД-16 + 25 об. % ЭТ-40.

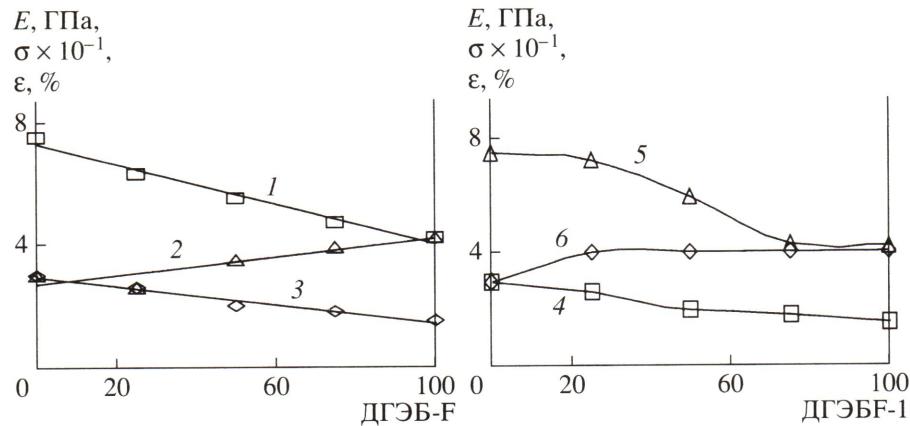


Рис. 13. Зависимости от состава модуля упругости при растяжении (1, 4), прочности при растяжении (2, 5) и деформации при разрыве (3, 6): 1–3 – однофазные смеси эпоксидных олигомеров ДГЭБА и ДГЭБ-Ф, 4–6 – двухфазные смеси ДГЭБА и ДГЭБ-Ф-1 (ДГЭБ-Ф-1 – частично отверженный олигомер ДГЭБ-Ф).

ждения возможно взаимодействие двух реакционноспособных олигомеров друг с другом (например, для смеси ЭД-20 с фурфурол-ацетоновым мономером), то полученный материал и композиты на его основе обладают более высокими механическими свойствами, чем материалы на основе его компонентов в отдельности [13].

Обычно характер зависимостей свойство–состав для наполненных смесей олигомеров (если наполнять обе смешиваемые фазы в одинаковой степени) не отличается от аналогичных зависимостей для ненаполненных смесей. Если же обеспечить селективное наполнение непрерывной фазы смеси, то удается существенно изменить не только механические, но и другие свойства смесей. Так, например, селективно вводя в непрерывную фазу двухфазных смесей олигоэфиров или эпоксидов порошкообразный графит, можно повысить электропроводность смесей на несколько порядков [9]. Этим же эффектом можно воспользоваться для снижения общей дозировки дорогих добавок (антиприренов, антиоксидантов, пигментов), которые можно вводить только в непрерывную фазу смеси.

Перспективным направлением исследований свойств смесей реакционноспособных компонентов оказалось выращивание минеральных наполнителей непосредственно в отверждающейся матрице олигомера по “золь–гель” методу. Таким может быть, например, гидролитическая конденсация органических эфиров кремнекислоты в сшитой олигомерной матрице. Данный метод позволил получить в эпоксидной

матрице твердые частицы наполнителя, размеры которых определялись структурой исходной эмульсии и могли меняться от нано- до микрометров [14]. При этом из-за разбавления высоковязкой эпоксидной матрицы на стадии смешения улучшается способность композиций к переработке, а после отверждения, вследствие превращения этого “временного” пластификатора в наполнитель, не ухудшаются свойства получаемых композиций.

Еще один метод модификации материалов на основе олигомерных композиций основывался на образовании в олигомерной матрице водо-олигоэфирных эмульсий цементного или гипсового камня при реакциях гидратации цемента или гипса в присутствии воды [15]. Структура получаемых композиций определялась тем, в какую фазу эмульсии попадал наполнитель – в олигомерную или в водную (кварц, цемент или гипс) (рис. 9). При этом следует учесть различие скоростей отверждения компонентов композиции. Твердение гипса проходит гораздо быстрее, чем отверждение олигомерной матрицы. Частицы гипса, находящиеся в жидкой олигомерной фазе эмульсии, быстро поглощали воду из водной фазы и перемещались в нее. После окончания реакции отверждения олигомера в его матрице присутствовали отдельные частицы гипсового камня, возникшие на месте капель воды (фотография на рис. 14). Свойства такого материала после отверждения не отличались от свойств обычных наполненных олигомеров (рис. 14). Твердение цемента наоборот проходит гораздо медленнее, чем отверждение

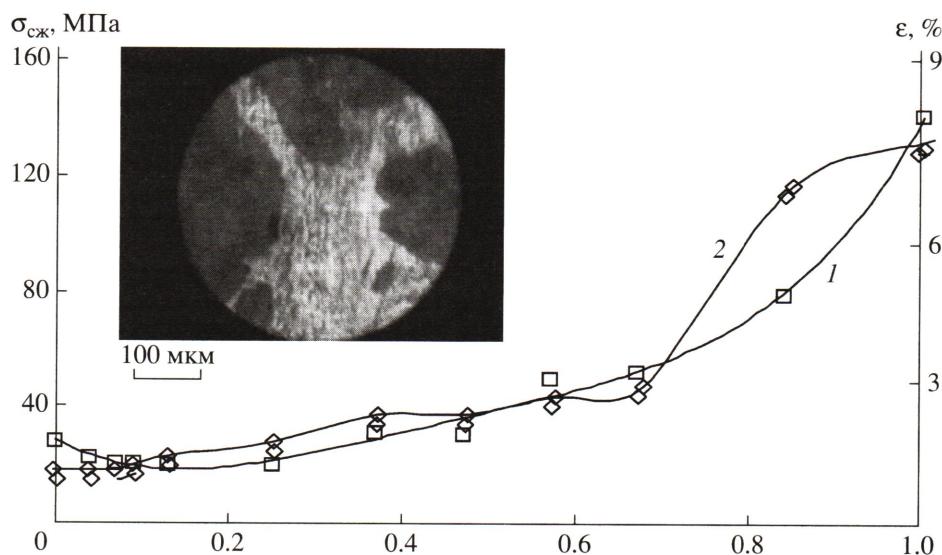


Рис. 14. Зависимость свойств от состава гибридных композиций смесей гипс–олигоэфир Sinolite 0561. Водо–гипсовое соотношение 0.3. 1 – прочность при сжатии, 2 – относительная деформация сжатия при разрушении. На фотографии (в отраженном свете) приведена микроструктура среза смеси, содержащей 67 об. % олигоэфира Sinolite и 33 об. % гипсового теста.

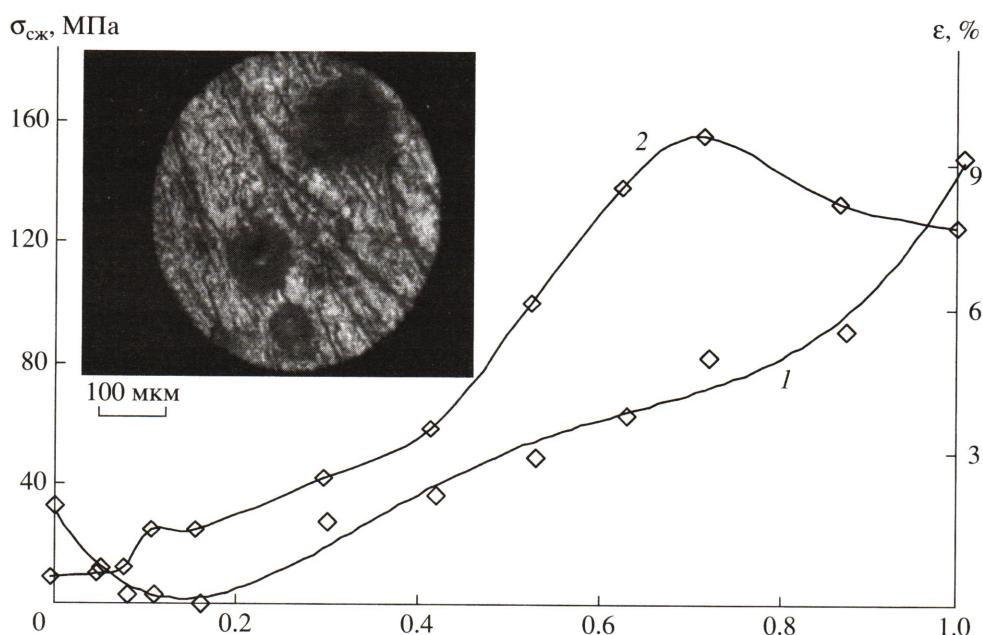


Рис. 15. Зависимость свойств от состава гибридных композиций смесей цемент–олигоэфир Sinolite 0561. Водо–цементное соотношение 0.2. 1 – прочность при сжатии, 2 – относительная деформация сжатия при разрушении. На фотографии (в отраженном свете) приведена микроструктура среза смеси, содержащей 72 об. % олигоэфира Sinolite и 28 об. % цементного теста.

ние олигомерной матрицы. В процессе его взаимодействия с водой в отверженной олигомерной фазе возникали пространственные структуры цементного камня, а на месте капель воды оставались сферические цементные образования (фотография

на рис. 15). Это приводит к повышенной деформируемости полученного композита по сравнению и с обычным цементным камнем, и с отверженным полиэфиром, а его прочность существенно превышает прочность цементного камня.

Таким образом, исследование свойств смесей реакционноспособных олигомеров показало, что при создании материалов на их основе определяющую роль могут играть как химические особенности компонентов, так и колloidно-химическая структура смесей. Это обеспечивает возможность регулирования механических свойств таких материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смеси на основе известных реакционноспособных олигомеров из-за особенностей их фазовой структуры могут представлять интерес не только как объект исследований, но и найти свое применение при разработке новых современных полимерных композиционных материалов. В наполненных материалах на основе смесей олигомеров возможна реализация новых эффектов. Одним из них является селективное наполнение одной из фаз, приводящее к получению материалов с необычными структурой и свойствами.

При формировании минеральных наполнителей в матрице реакционноспособных олигомеров (для гибридных композиций) возможно получение композиций, подобных цементному камню, но отличающихся еще и повышенной деформируемостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Utracki L.A. Commercial Polymer Blends. New York; London: Chapman and Hall, 1998.
3. Кулезнев В.Н., Андреева В.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1851.
4. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. М.: Наука, 1998.
5. Копырина С.Е. Дис.... канд. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002.
6. Кандырин Л.Б., Копырина С.Е., Кожевников В.С., Хомяков А.К., Щеulova Л.К., Черкезова Р., Кулезнев В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 20.
7. Mooney M. // J. Colloid Sci. 1951. V. 6. P. 162.
8. Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Щеulova Л.К. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 4. С. 657.
9. Кандырин Л.Б., Щеulova Л.К., Хоанг Ань Шон, Задемская А.П., Кулезнев В.Н. // Инж.-физ. журн. НАН Беларуси. 2005. Т. 78. № 5. С. 93.
10. Bedaux D. // Physica A. 1983. V. 121. P. 345.
11. Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Щеulova Л.К., Хоанг Ань Шон // Тез. докл. междунар. конф. "Олигомеры-IX". 2005. М.: ИХФ РАН, 2005. С. 157.
12. Nielsen L. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 11.
13. Кандырин Л.Б., Усольцев Б.Е., Кожевников В.С., Щеulova Л.К., Хомяков А.К., Кулезнев В.Н. // Пласт. массы. 2000. № 6. С. 32.
14. Кандырин Л.Б., Тараненко Е.В., Тимошков П.В., Кулезнев В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 3. С. 36.
15. Дрожжин Д.А., Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Кулезнев В.Н., Урьев Н.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 3. С. 29.

Oligomer Blends: Rheology, Structure, and Properties

V. N. Kuleznev and L. B. Kandyrin

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117576 Russia

e-mail: kuleznev@mitht.ru

Abstract—The specifics of the phase structure, rheological properties, and mechanical characteristics of cured and liquid blends of reactive oligomers are discussed, as well as filled compositions in the form of emulsions on their basis. One of the main factors that determine the properties of these blends is their phase composition and the colloid-chemical structure. In the filled emulsions, an uneven distribution of filler between the phases is possible. If the emulsion structure of the two-phase blends of reactive oligomers is fixed during their curing, the blends may exhibit quite surprising properties.