



РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ

Научная статья

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов (технические науки)

УДК 629:6777, 521

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.03.025



ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ДВУХОСНОВНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Виктор Борисович Маркин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
mvb1942@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7731-3895>

Аннотация. Применение композиционных материалов в современной технике достаточно разнообразно и связано с особенностями их структуры, а также комплексом физико-механических свойств, позволяющих решать сложные эксплуатационные задачи. Одной из таких задач следует признать способность полимерных композиционных материалов работать при температурах, превышающих температуру стеклования полимерного связующего. Разработка гибридных композиционных материалов, основанных на применении связующих двух классов – минерального и полимерного позволит решить ряд проблем, относящихся к повышению температурной стойкости изделий в производстве и даже коммунальном хозяйстве.

Ключевые слова. Композиционные материалы, минеральное связующее, жидкое стекло, эпоксидный полимер, базальтовое волокно, гибридные композиты.

Для цитирования: Маркин В.Б. Гибридные композиты с двухосновным связующим // Ползуновский вестник. № 3, 2022. С. 181 – 185. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.03.025. EDN: <https://elibrary.ru/shyxhd>.

Original article

HYBRID COMPOSITES WITH BI-BASE BINDER

Viktor B. Markin

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia
mvb1942@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7731-3895>

Abstract. The use of composite materials in modern technology is quite diverse and is associated with the peculiarities of their structure and a set of physical and mechanical properties that make it possible to solve complex operational problems. One of these problems should be recognized as the ability of polymer composite materials to operate at temperatures exceeding the glass transition temperature of the polymer binder. The development of hybrid composite materials based on the use of binders of two classes - mineral and polymeric - will solve a number of problems related to increasing the temperature resistance of products in production and even in public utilities.

Keywords. Composite materials, mineral binder, liquid glass, epoxy polymer, basalt fiber, hybrid composites.

For citation: Markin, V. B. (2022). Hybrid composites with bi-base binder. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 181-185. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.03.025.

© Маркин, В. Б., 2022

ВВЕДЕНИЕ

Создание оптимальных конструкций из композиционных материалов невозможно без оптимизации их структуры и свойств, технически нецелесообразно и экономически неэффективно. При этом оптимизация структуры, свойств и технологии изготовления базируется на физико-химической механике и должна соответствовать заданному уровню качества готовой продукции. Особенность структуры волокнистых композитов определяет пропорциональность напряжений в матрице σ_2^i напряжениям в армирующих волокнах σ_1^i , которая может соответствовать следующим соотношением для любого слоя структуры:

$$\frac{\sigma_2^i}{\sigma_1^i} = \frac{E_2(1+\mu_{21})}{E_1(1+\mu_{12})} = const,$$

где E_2 и E_1 – модули упругости матрицы и армирующего волокна соответственно; μ_{12} и μ_{21} – коэффициенты Пуассона.

Характер такой пропорциональности определяется соотношением модулей упругости и прочностных характеристик волокна и связующего, представленным на рисунке 1. Здесь $k = \frac{E_2}{E_1}$, а $k_1 = \frac{\bar{\sigma}_2}{\bar{\sigma}_1}$, т.е. отношению предела прочности матрицы к этому же параметру армирующего волокна. При $k > k_1$ происходит первоначальное разрушение связующего, что, естественно, приводит к разрушению композиционного материала. При $k < k_1$ разрушение композиционного материала происходит через нарушение целостности волокна с последующим разрушением связующего.

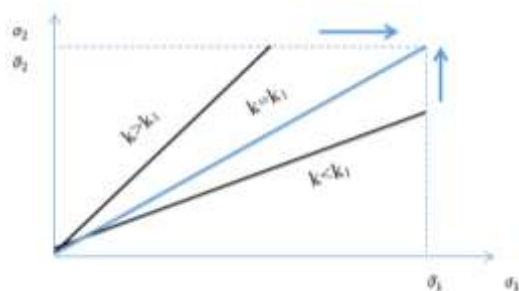


Рисунок 1 – Анализ возможных разрушений композиционных волокнистых материалов

Figure 1 – Analysis of possible destruction of composite fibrous materials

Равенство коэффициентов k и k_1 соответствует идеальному случаю, когда разрушение компонентов происходит одновременно. Обычно при проектировании изделий из

композиционных материалов задаются значения модулей упругости волокна и матрицы E_1 и E_2 , а также предельные прочностные характеристики $\bar{\sigma}_1$ и $\bar{\sigma}_2$, которые на этапе проектирования позволяют сделать прогноз о характере разрушения данной структуры при нагружении.

Приближение композита к «идеальному» теоретически возможно при увеличении предела прочности связующего (но при этом естественно возрастет и модуль упругости, т.е. ситуация не изменится), или при уменьшении модуля упругости связующего за счет введения пластификаторов (что также может привести к уменьшению прочности композита в направлении армирования). Целесообразным можно считать усовершенствование второго варианта за счет применения двухосновного связующего (рисунок 2). В начальный момент нагружения работает более жесткое связующее E_1 , а затем более пластичное E_m . На границе раздела фаз отсутствует резкий скачок модуля упругости от значения E_f (волокно) до E_m (связующее), что снижает её роль в качестве концентратора напряжений.

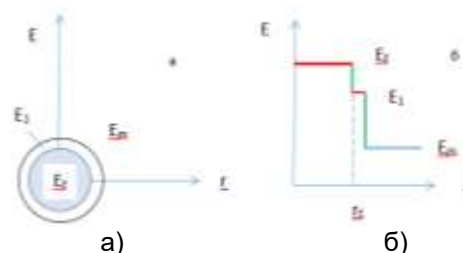


Рисунок 2 - Использование двухосновного связующего для снижения влияния границы раздела волокно-связующее на свойства композиционного материала: а – схема нанесения барьерного слоя на поверхность волокна; б – изменение модуля упругости от волокна к матрице

Figure 2 - The use of a two-base binder to reduce the influence of the fiber-binder interface on the properties of the composite material: a – the scheme of applying a barrier layer to the surface of the fiber; b - the change in the modulus of elasticity from the fiber to the matrix

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В группе связующих минерального класса особое место отводится жидкому СТЕКЛУ. Понятие «жидкое стекло» включает в себя водные щелочные растворы силикатов, независимо от вида катиона, концентрации кремнезема, его полимерного строения и способа получения таких растворов. Прочность

наполненных композиционных материалов на основе жидкого стекла, как и других композитов, определяется многими факторами: непосредственно прочностью связующего и наполнителя, соотношением их прочностных свойств, степенью адгезионного взаимодействия между связующим и наполнителем и т.д.

В отечественной и зарубежной практике наиболее часто применяемым отвердителем жидкого стекла является кремнефтористый натрий. Его особенность заключается в том, что он не только взаимодействует со щелочью, понижая ее содержание, но и выделяет при разложении кремнекислоту, которая заметно уплотняет твердеющую систему, понижая пористость. Композиционные материалы на жидком стекле имеют довольно большую усадку при отверждении, поэтому для создания композитов, наполненных волокнами или тканями необходимо проведения исследований, направленных на уменьшение усадочных напряжений при отверждении.

Основное применение жидкостекляных композиционных материалов ограничивается строительной индустрией и литейными производствами машиностроительных предприятий. Структура таких материалов ограничивается применением дисперсных наполнителей различной природы (песок, цемент и т.д.), однако практически отсутствует информация об использовании волокнистых или тканых наполнителей (стекловолокна, стеклоткани, базальтовые волокна и ткани на их основе, углеродные волокна), хотя их совмещение со связующим на основе жидкого стекла, может привести к созданию совершенно новых типов композитов. Особое внимание нужно отнести к применению композиционных материалов в условиях повышенных температур. Для этой цели необходим разработка гибридных композиционных материалов, использующих два вида связующих: полимерное и минеральное. Роль первого состоит в повышении физико-механических характеристик материала, в то время как второе увеличивает его термостойкость. Для решения этой задачи проведены исследования возможности армирования жидкостекляных связующих стеклотканью.

Было установлено, что жидкое стекло очень хорошо пропитывает стеклоткань и после естественного затвердевания получается пластина, обладающая хорошей упругостью и способностью возвращать первоначальную форму после прекращения деформации (рисунок 3, а).

Однако минеральное связующее легко смывалось водой с поверхности образцов, а

при температуре 100°C образцы теряли прочность и легко разрушались (рисунок 3, б). Следовательно, без применения отвердителей невозможно получить композиционный материал, не взаимодействующий с водой и выдерживающий повышенную температуру.

Имеющиеся литературные источники показали, что в качестве отвердителей жидкого стекла можно использовать некоторые органические соединения (спирты, глицерины и пр.), поэтому были проведены исследования в роли отвердителей соединения, содержащие глицерин и органический краситель.



Рисунок 3 – Деформирование образца стеклоткани, пропитанного жидким стеклом, после отверждения (а) и разрушение этого образца при температуре 100°C (б)

Figure 3 – Deformation of a fiberglass sample impregnated with liquid glass after curing (a) and destruction of this sample at a temperature of 100 ° C (b)

Это позволило получать многослойные композиционные материалы (рисунок 4).

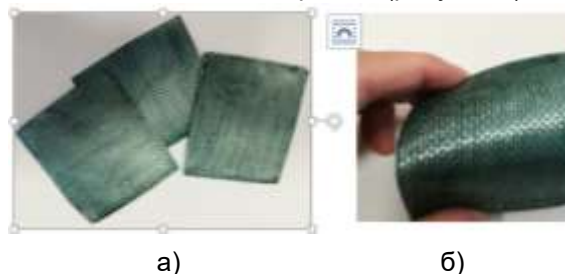


Рисунок 4 - Образцы композиционного материала на основе минерального связующего, использующего отвердитель глицерин (а) и деформация образца без растрескивания (б)

Figure 4 - Samples of a composite material based on a mineral binder using a glycerin hardener (a) and deformation of the sample without cracking (b)

На следующем этапе разработки композиционных материалов на основе жидкостекляного связующего проведены исследования применения минерального отвердителя (кремнефтористый натрий), который показывает положительный эффект при создании композитов для металлургического производства и в строительной индустрии. Рецепт жидкостекляного связующего с отвердите-

лем этого типа хорошо отработана, но применялась только для литевых дисперсно-наполненных материалов. Для получения гибридного композиционного материала были проведены исследования совмещения минеральной фазы (дисперснонаполненный композит на жидкостекольном связующем) с полимерной фазой (эпоксидная смола ЭД-22 с отвердителем ПЭПА). На рисунке 5, а показано сечение образца, полученного совмещением дисперснонаполненного минерального композита и полимерного связующего в одном технологическом процессе.



Рисунок 5 – Поперечное сечение образца, полученного совмещением дисперснонаполненного минерального композита и эпоксидного полимера (а), граница раздела минеральной и полимерной фаз (б)

Figure 5 – Cross section of the sample obtained by combining a dispersed mineral composite and an epoxy polymer (а), the interface between the mineral and polymer phases (б)

В сечении образца явно проявляется наличие трех фаз, характерных для гибридного композита: минеральная композитная основа, эпоксидный полимер и граница раздела фаз, имеющая видимые очертания и структуру (рисунок 5, б).

На основе этой технологии были изготовлены образцы гибридного композиционного материала для исследования физико-механических характеристик: испытания на сжатие и трехточечный изгиб. Исследования проведены на испытательном комплексе INSTRON в соответствии с ГОСТ 4651-82 "Пластмассы. Метод испытания на сжатие" и ГОСТ 4648-73 "Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб". Результаты испытаний приведены на рисунках 6, а и 6, б.

При испытании образцов гибридных композитов на сжатие заметны два механизма противодействия внешнему нагружению. Первый, при малых деформациях, связан с процессами в дисперсной фазе образца, а второй, при возрастающих деформациях, обусловлен механикой полимерного композита. При действии изгибающих нагрузок основную нагрузку несет полимерный композит.

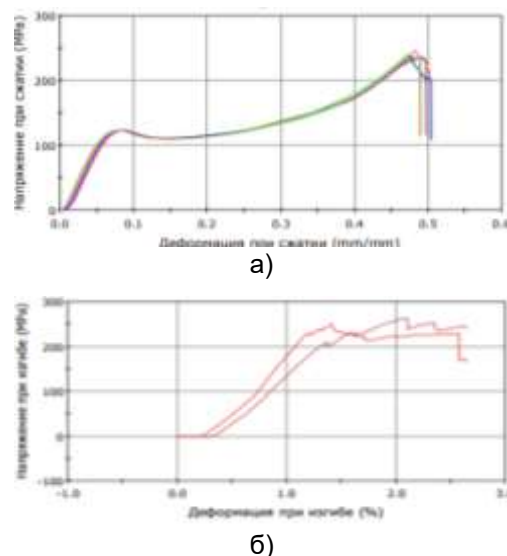


Рисунок 6 – Испытания образцов гибридных композитов на сжатие (а) и трехточечный изгиб (б)

Figure 6 – Compression (а) and three-point bending (б) tests of hybrid composite samples

Разработанная технология гибридных композиционных материалов применена в производстве композитных труб, защищенных от внутреннего огневого воздействия. Трубы такого класса могут применяться в коммунальном хозяйстве при создании систем мусоропроводов. Внутренняя часть трубы выполнена методом непрерывной намотки из композиционного материала на основе базальтового волокна и минерального связующего, а наружная часть – из базальтопластика (рисунок 7). Такая конструкция труб не подвержена горению, то есть пожаробезопасна, что позволяет её использование в высотных городских зданиях.



Рисунок 7 - Композитная труба, защищенная от внутреннего огневого воздействия применением гибридного композиционного материала

Figure 7 - Composite pipe protected from internal fire by the use of hybrid composite material

Результаты исследований гибридных композиционных материалов, совмещающих фазы минерального и полимерного композитов, послужили основанием для разработки листового композиционного материала, предназначенного для укрытия конвейеров транспортировки кокса от коксохимических батарей, на который получен патент Российской Федерации на изобретение № 2712694.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркин В. Б. Современные методы исследования материалов и процессов: учебное пособие. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2017. 132 с.
2. Воробей В. В., Маркин В. Б. Контроль качества изготовления и технология ремонта композитных конструкций. Новосибирск: Наука, 2006. 190 с.
3. Русских Г. И., Блазнов А. Н. Основы технологии полимерных композитов: учебное пособие. Бийск: Изд-во АлтГТУ. 2020. 145 с.
4. Патент 477149. СССР. Смесь для изготовления огнеупорного теплоизоляционного материала: заявл. 01.03.78; опубл. 07.09.1980 / Л. П. Кручинин. Бюл. N 33, 1980. МКИ С 04 В.
5. Патент на изобретение № 2712694. РФ. Листовой композитный материал : заявл.22.02.2018; опубл. 30.01.2020. / М. Д. Жумадилов, В. Б. Маркин Бюл. №4, 2018.
6. Маркин В. Б. Оптимальное проектирование конструкций из композиционных материалов: учебное пособие. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2016. 144 с.
7. Введенский В. Ю., Лилеев А. С., Перминов А. С. Экспериментальные методы физического материаловедения: монография. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 310 с.
8. Буланов И. М., Воробей В. В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учебник для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1998. 516 с.
9. Основы технологии переработки пластмасс; под ред. В. Н. Кузнецова, В. К. Гусева. М.: Химия, 2004. 596 с.
10. Композиционные материалы: Справочник / В. В. Васильев [и др.]; Под общ. Ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнапольского. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.

Информация об авторах

В. Б. Маркин – д.т.н., профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 14.06.2022; одобрена после рецензирования 25.07.2022; принята к публикации 15.08.2022.

The article was received by the editorial board on 14 June 2022 approved after editing on 25 July 2022; accepted for publication on 15 Aug 2022.

REFERENCES

1. Markin, V. B. (2017). *Sovremennye metody is-sledovaniya materialov i processov: uchebnoe posobie*. Barnaul: Izd-vo AltGTU. (In Russ.).
2. Vorobej, V. V. & Markin, V. B. (2006). *Kontrol' ka-chestva izgotovleniya i tekhnologiya remonta kom-pozitnyh konstrukcij*. Novosibirsk: Nauka. (In Russ.).
3. Ruskikh, G. I. & Blaznov, A. N. (2020). *Osnovy tekhnologii polimernyh kompozitov: uchebnoe posobie*. Bijsk: Izd-vo AltGTU. (In Russ.).
4. Kruchinin, L. P. (1980). *Smes' dlya izgotovleniya ogneupornogo teploizyacionnogo materiala*. *Patent 477149. SSSR. opubl. 07.09.1980*, Bull. N 33. (In Russ.).
5. Zhumadilov, M. D. & Markin, V. B. (2018). *Listovoj kompozitnyj material*. *Patent 2712694. RF, opubl. 30.01.2020*, Byul. №4(In Russ.).
6. Markin, V. B. (2016). *Optimal'noe proektirovanie konstrukcij iz kompozicionnyh materialov: uchebnoe posobie*. Barnaul: Izd-vo AltGTU. (In Russ.).
7. Vvedenskij, V. YU., Lileev, A. S. & Perminov, A. S. (2011). *Eksperimental'nye metody fizicheskogo materialovedeniya: monografiya*. M.: Izd. Dom MISiS. (In Russ.).
8. Bulanov, I. M. & Vorobej, V. V. (1998). *Tekhnologiya raketnyh i aerokosmicheskikh konstrukcij iz kom-pozicionnyh materialov: uchebnyk dlya vuzov*. M.: Izd-vo MGTU im. N. E. Baumana. (In Russ.).
9. *Osnovy tekhnologii pererabotki plastmass*. (2004). *Pod red. V. N., Kuznecova, V. K., Guseva*. M.: Himiya. (In Russ.).
10. V. V. Vasil'ev & ed. (1990). *Kompozicionnye materialy: Spravochnik. Pod obshch. Red. V. V., Vasil'eva, YU. M., Tarnapol'skogo*. M.: Mashinostroenie. (In Russ.).

Information about the authors

V. B. Markin – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Polzunov Altai State Technical University.