

Зимин Дмитрий Евгеньевич, научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), labmineral@mail.ru, 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, тел. (3854) 30-59-06.

Татаринцева Ольга Сергеевна, д-р техн. наук, доцент, зав. лабораторией Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН). Тел. 30-58-82. E-mail: labmineral@mail.ru.

УДК 678.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

А.А. Васильева, М.П. Лебедев, А.К. Кычкин, О.С. Татаринцева

В работе приведены результаты исследования влияния нанодисперсных частиц силикатного типа на физико-механические свойства эпоксидангидридного связующего. Показано, что с введением наночастиц значительно повышаются упруго-прочностные параметры связующего и возрастает адгезионное взаимодействие его с армирующими базальтовыми волокнами.

Ключевые слова: композиционный материал, эпоксидангидридное связующее, силикатные наночастицы, физико-механические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы представляют собой сложные многокомпонентные искусственные структуры, состоящие из матрицы (связующего) и армирующего наполнителя, с четко разделяющей их границей. Примером таких материалов являются пластики, содержащие эпоксидную матрицу, армированную базальтовыми непрерывными волокнами (БНВ), обладающие высокими эксплуатационными параметрами (малая удельная масса, долговечность, низкая теплопроводность, электрическая прочность, тепло- и химическая стойкость), позволяющими во многих случаях заменить дерево, металл и др. [1, 2].

Каждый из компонентов играет определенную роль в формировании комплекса свойств композиционного материала, необходимого для удовлетворения требований, предъявляемых к изделию в условиях эксплуатации.

Перспективность применения БНВ при создании пластиков обусловлена их уникальными свойствами – высокой механической прочностью, термостойкостью, устойчивостью в агрессивных средах, широким температурным диапазоном эксплуатации (от минус 200 °С до плюс 700°С) [3–5]. Немаловажным является и то, что перерабатывать их в композитные материалы можно по технологиям, принятым для стеклопластиков, без переналадки действующего оборудования.

Выбор эпоксидных олигомеров в качестве связующих для пластиков обусловлен их лучшей по сравнению с другими полимерами адгезией к силикатным волокнам, повышенными значениями прочности и ударной вязкости, термостойкостью [5, 6].

Однако, несмотря на перечисленные выше высокие свойства базальтопластиковых материалов и изделий, пути их совершенствования далеко не исчерпаны, и одним из них является наномодификация связующих, применяемых при изготовлении композитов.

Создание нанокompозитов различного функционального назначения с высоким уровнем технических характеристик требует решения задач по формированию наноструктурной организации дисперсных компонентов в материале. В процессе переработки полимеров, модифицированных наносоединениями различной химической природы, возможно развитие процессов самоорганизации нанодисперсных компонентов, как собственно наполнителей, так и структурных элементов связующего. При этом могут формироваться пространственные непрерывные структуры, ответственные за существенное изменение свойств получаемого материала.

Решение задачи осложняется тем, что часто эффекты, достигнутые на самом связующем, нивелируются при введении непрерывного наполнителя – волокна. В связи с этим научно-практический интерес представляет

разработка технологических решений совмещения компонентов материала для получения стабильного эффекта от комбинированного наполнения в плане повышения прочностных и вязкоупругих свойств композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования по наномодификации проводили на связующем, содержащем эпоксидиановую смолу ЭД-22 и отвердитель изо-МТГФА. В качестве наномодификаторов были использованы силикатные наночастицы, отличающиеся величиной удельной поверхности и, соответственно, размерами первичных частиц, формирующих агрегаты и агломераты: Таркосил Т80 (диаметр первичных частиц 35 нм, насыпная плотность 200 г/л, удельная поверхность 70-90 м²/г); Таркосил Т110 (диаметр первичных частиц 25-28 нм, насыпная плотность 170 г/л, удельная поверхность 110 м²/г), и Таркосил Т150 (диаметр первичных частиц 20 нм, насыпная плотность 120 г/л, удельная поверхность 130-150 м²/г). Различная удельная поверхность от 70 до 270 м²/г может существенно изменять характер агломерации наночастиц в связующем и вызывать новые эффекты в процессе отверждения: затруднение структуризации полимерной сетки, образование дефектных агломерационных областей, концентрацию примесей у поверхности или в порах агломератов.

Основная проблема технологии изготовления модифицированного силикатными наночастицами эпоксиангидридного связующего состояла в необходимости разбивания агломератов наночастиц и достижения равномерного их распределения по объему.

Наночастицы вводили путем механического перемешивания в отвердитель или смолу ЭД-22 и затем проводили обработку композиции ультразвуковыми колебаниями (УЗК).

Распределение наночастиц в дисперсионной среде изучали с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss марки Axio Vert A1.

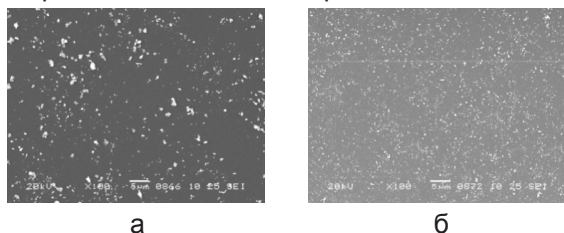


Рисунок 1 – Распределение наночастиц в смоле (а) и в отвердителе (б) после ультразвукового воздействия

Анализ приведенных на рисунке 1 микрофотографий показал, что изо-МТГФА наиболее предпочтителен в качестве дисперсионной среды, так как введение силикатных наночастиц в смолу сопровождается образованием более крупных агрегатов, чем при введении в отвердитель, что обусловлено ее более высокой вязкостью.

Далее модифицированный отвердитель соединяли с эпоксидиановой смолой механическим перемешиванием.

Дополнительное использование УЗК с интенсивностью 30 кВт/м² и временем воздействия 12 мин обеспечило удовлетворительную дезагрегацию и получение композиции с высокой степенью однородности распределения наночастиц. Следует отметить, что после ультразвуковой обработки отвердитель с содержащимися в нем частицами сохраняет седиментационную устойчивость, а следовательно, и технологичность, в течение нескольких суток.

Микроструктурные исследования поверхности разрушения связующих показали, что присутствие наночастиц изменяет характер развития поврежденности полимерного связующего (рисунок 2).

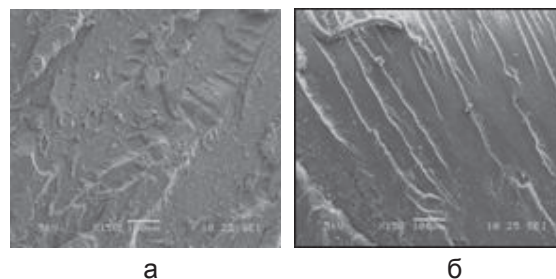


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности разрушения в исходном (а) и модифицированном (б) связующем

Поверхность разрушения в исходном связующем сформирована механизмом образования выступов и впадин, а в модифицированном связующем – ручьистым изломом под действием касательных напряжений. Следовательно, можно ожидать изменения вязкоупругих характеристик связующего, что и было подтверждено результатами физико-механических испытаний (рисунок 3).

Эксперименты показали, что присутствие наночастиц в эпоксиангидридном связующем позволяет повысить его упруго-прочностные свойства на 10-45 % в интервале степеней наполнения от 0,25 % до 1,00 % масс.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

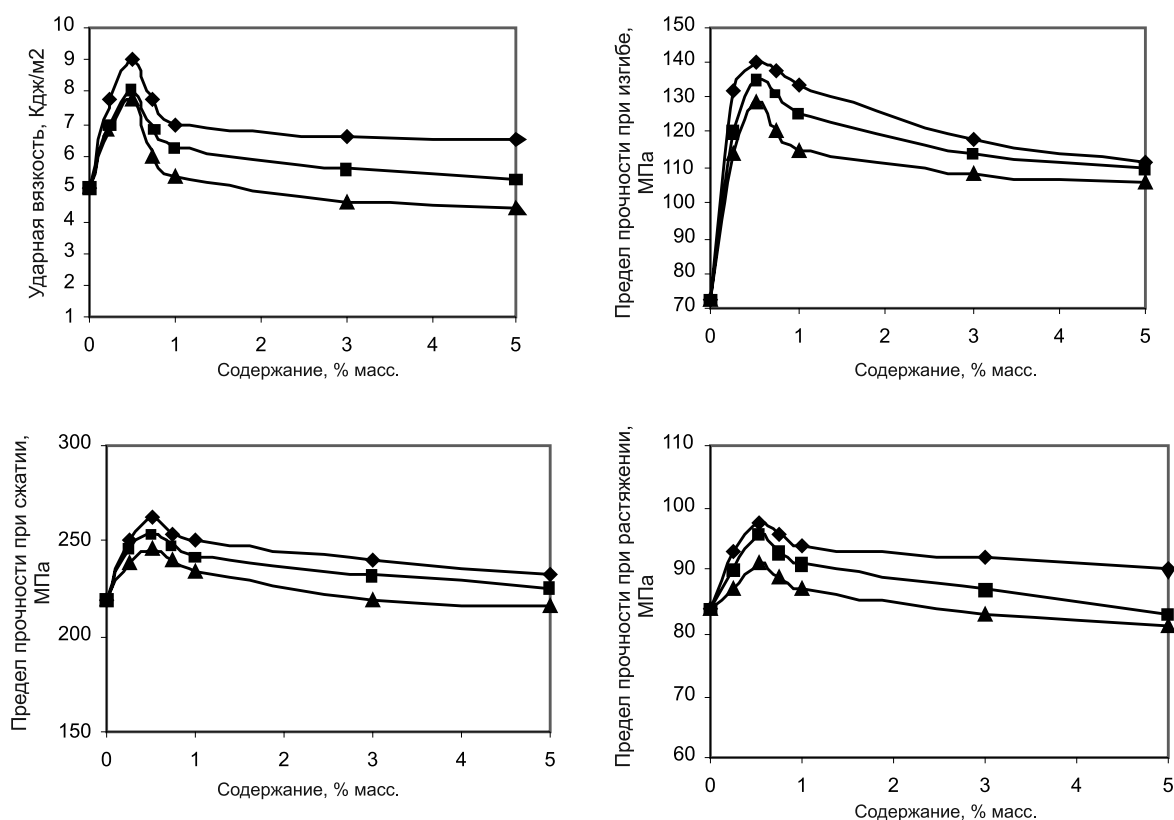


Рисунок 3 – Зависимость физико-механических характеристик эпоксиангидридного связующего от содержания наномодификатора: ▲ – Т80; ■ – Т110; ◆ – Т150

Температурные исследования демпфирующих свойств наномодифицированных эпоксиангидридных связующих проводили методом динамического механического анализа, в результате чего были получены семейства

кривых зависимостей динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan d$ от температуры для исходной и наполненных систем (рисунок 4).

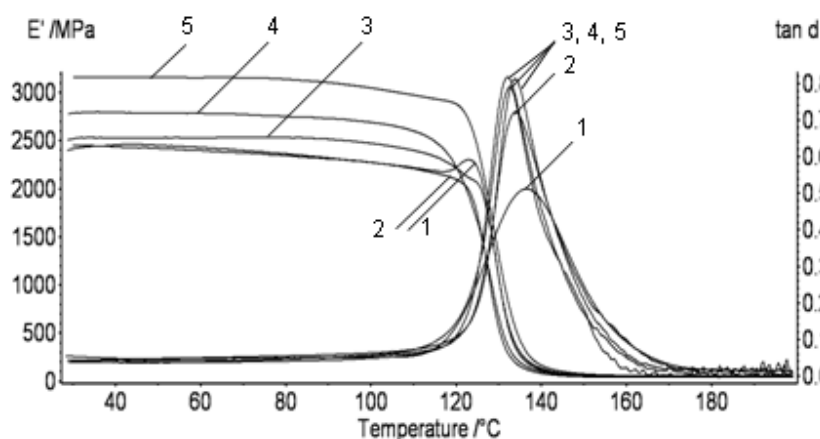


Рисунок 4 – Температурная зависимость модуля упругости и тангенса угла механических потерь для связующих, модифицированных силикатными наночастицами Таркосил: 1 – 0 % масс.; 2 – 0,25 % масс.; 3 – 0,50 % масс.; 4 – 1,00 % масс.; 5 – 5,00 % масс.

Анализ результатов ДМА показывает, что введение силикатных наночастиц Таркосил от 0,25 до 5,00 % масс. в эпоксиангидридное связующее приводит к увеличению динамического модуля упругости, характеризующего жесткость отвержденного связующего, на 30 % от исходного. Стабильность вязкоупругих свойств сохраняется для всех систем в интервале температур 20-120 °С.

От того, насколько прочно связаны между собой компоненты армированного пластика, зависят напряжения, которые передает матрица на волокно, поэтому было исследовано

влияние силикатных наночастиц на адгезию связующего к волокну, используемому в качестве модельной системы. Исследования осуществляли методом, сущность которого состоит в определении разрушающего напряжения при межслоевом сдвиге микропластиков относительно друг друга. Образцы микропластиков изготавливали путем пропитки базальтовой нити наномодифицированным связующим с последующим отверждением по установленному ступенчатому режиму. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость сдвиговой прочности от массового содержания наночастиц в связующем

Показатель	Содержание наночастиц, % масс.					
	0	0,25	0,50	1,00	3,00	5,00
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа	Таркосил Т150					
	31±6	36±4	41±4	43±7	32±5	19±5
	Таркосил Т110					
	31±6	33±6	38±5	40±6	30±5	17±3
	Таркосил Т80					
	31±6	32±7	36±7	38±6	29±6	16±3

Из данных таблицы видно, что сдвиговая прочность микропластиков с введением в эпоксиангидридное связующее наночастиц в интервале 0,25–1,00 % масс. возрастает на 25–28 %. Это обусловлено увеличением прочности микропластиков в трансверсальном направлении, которая, в свою очередь, связана с повышением энергетических затрат на образование поверхности разрушения и работы пластической деформации. При дальнейшем увеличении степени наполнения сдвиговая прочность начинает падать по причине роста локальных напряжений в связующем вследствие присутствия в нем слишком крупных агломератов.

ВЫВОДЫ

1. Использование в качестве дисперсионной среды отвердителя (изо-МТГФА) с последующей ультразвуковой интенсификацией процесса диспергирования обеспечивают дезагрегацию и равномерное распределение силикатных наночастиц в эпоксидном связующем.
2. Оптимальная степень наполнения эпоксиангидридных матриц наночастицами Таркосил Т80, Т110 и Т150 находится в пределах от 0,25 до 1,00 % масс.

3. С введением силикатных наночастиц повышаются упруго-прочностные свойства эпоксиангидридного связующего: ударная вязкость на 44 %, прочность при сжатии на 17 %, прочность при статическом изгибе на 47 %, прочность при растяжении на 30 %, динамический модуль упругости на 30 %.

4. Модификация эпоксиангидридного связующего силикатными наночастицами в интервале 0,25-1,00 % масс. приводит к возрастанию адгезионного взаимодействия между ним и армирующими базальтовыми волокнами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обобщенный показатель качества базальтовых изделий и изделий из других материалов / Ю.К. Куницын, Л.Н. Смирнов и др. // В сб.: Базальто-волоконные материалы. – М.: Информконверсия, 2001. – С. 201–213.
2. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н., Старцев О.В., Литвинов А.А. Влияние влагопоглощения на физико-механические свойства базальтопластиков // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2010. – Т. 16. – № 2. – С. 145–154.
3. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф., Горобинская В.Д., Бомбырь Л.Н. Базальтовое непрерывное волокно // Стекло и керамика. – 1983. – № 9. – С. 14–16.
4. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н. Армирующий материал для композиционных намоточных

изделий // Строительные материалы. – 2004. – № 12. – С. 38–39.

5. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.

6. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 230 с.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта № 27 «Научные основы создания наномодифицированных базальтовых композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами» программы V.37 РАН.

Васильева Алина Анатольевна, аспирантка Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ), 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, моб. тел. 8 924 591 40 62

Лебедев Михаил Петрович, директор Феде-

рального государственного бюджетного учреждения науки Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук (ИФТПС СО РАН), чл.-к. РАН, 677980, Республика Саха, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1, тел. (411-2) 39-06-01, e-mail: m.p.lebedevl@prez.ysn.ru

Кычкин Анатолий Константинович, ведущий научный сотрудник, канд. техн. наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук (ИФТПС СО РАН), 677007, Республика Саха, г. Якутск, ул. Автодорожная, 20, тел. (411-2) 35-82-05, e-mail: kychkinplasma@mail.ru

Татаринцева Ольга Сергеевна, зав. лабораторией материаловедения минерального сырья, д-р техн. наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, тел. (3854) 30-58-82, e-mail: labmineral@mail.ru

УДК 628.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРАВИТАЦИОННЫХ И ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ФЛОТАЦИОННЫХ ВОД

А.Н. Блазнов¹, В.В. Кырлан¹, А.В. Фролов¹, В.Е. Бажин¹, Д.Б. Иванова²

Проведены гранулометрические исследования рудных хвостов. Изучен процесс разделения суспензии сточных флотационных вод под действием гравитационных и центробежных сил по объемному и массовому накоплению осадка.

Ключевые слова: седиментация, сточные флотационные воды, гранулометрический состав, гравитационное отстаивание, центробежное осаждение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной народно-хозяйственной задачей является утилизация отходов промышленных предприятий, повторное использование их в производстве, создание замкнутых систем водопотребления и экологически безопасных технологий.

На рассматриваемой обогатительной фабрике Горного Алтая руда проходит стадии измельчения на щековой дробилке и шаровой мельнице. Затем продукт подается во флотационную машину, откуда концентрат поступает на сушку, а хвосты направляются в хвостохранилище, которое представляет собой прудок для отстаивания. В период проливных дождей и интенсивного таяния снега эта взвесь может

попасть в водоемы водораздела реки Бии, при этом происходит загрязнение окружающей среды и потеря продукта.

Для очистки сточных вод необходимо использовать оборудование, которое позволит уменьшить количество твердой фазы в выбросах до уровня, отвечающего требованиям нормативов по предельно допустимой концентрации. Основными методами разделения суспензии являются осаждение под действием гравитационных, инерционных сил, осаждение в центробежном поле и фильтрование [1,2].

Цель настоящей работы – исследование процесса очистки сточных флотационных вод под действием гравитационных и центробежных сил. Извлеченный компонент может ис-