

УДК 691.1

doi:10.18720/SPBPU/2/id-154

В.Ю. Лебедева¹, Ю.Г. Лазарев², А.Я. Башкарев³

О ПРОГНОЗИРОВАНИИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



¹Виктория Юрьевна Лебедева,
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
Великого
Россия, Санкт-Петербург
Тел.: 8(931)292-4945, E-mail: bessonova.viktoria@yandex.ru.



²Юрий Георгиевич Лазарев,
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
Великого
Россия, Санкт-Петербург
Тел.: 8(921)4416837, E-mail: Lazarev-yurij@yandex.ru.



³Альберт Яковлевич Башкарев,
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
Великого
Россия, Санкт-Петербург
Тел.: 8(921)950-3715, E-mail: bashkarev@spbstu.ru .

Аннотация

Доказывается, что инертные минеральные фракции во многих композитах определяюще влияют на их прочность и долговечность, обеспечивая когезионную прочность соединения «связующее-наполнитель». Рассматривается деструкция полимерных композитов на примере асфальтобетонов с позиции термоактивированного разрушения.

Ключевые слова: долговечность, композиционные полимерно-минеральные материалы, адгезионная прочность

Введение

Полимерные композиты в большинстве своем почти на 90% состоят из твердых инертных материалов разной дисперсности с размером фракций от нескольких микрон до десятков миллиметров. Все они объединяются в единый монолитный материал с помощью полимерного связующего способного создавать с ними прочные адгезионные соединения. Благодаря хорошим технологическим возможностям чаще всего для этого используются термопласты, такие как полиамиды, акриловые смолы, поликарбонат, полиэфиры и многие другие [1-3]. Но самым распространенным адгезивоспособным и доступным материалом стал битум, в огромных объемах используемый в дорожном строительстве [4-5].

Разрушение полимерных композиционных материалов обычно происходит либо по связующему слою полимера, например битума, либо по самому адгезионному соединению его с поверхностью твердого наполнителя. Существующие стандартные методы испытания прочности композитов оценивают комплексную прочность, не дифференцируя вклад в нее каждой составляющей материала, что затрудняет использовать такие результаты для поиска пути увеличения прочности композитов, а тем более их долговечности.

Такой поиск осложняется еще и тем, что на границе поверхностей соединяемых материалов, входящих в состав композита, могут происходить существенные изменения их физико-механических свойств и часто в сторону их улучшения. Эти явления описываются в ряде опубликованных работ [6-10].

Оценить это можно только испытанием адгезионных соединений конкретных материалов. Поэтому встает вопрос о разработке таких методов исследования, которые позволяют дифференцированно установить и количественно определить их роль в долговечности композита, например, асфальтобетона [11-12].

Методы

В данной работе такой подход реализован и подкреплен соответствующей методикой. Исследования проводились на минерально-битумных образцах, описанных в работе [13] с использованием критериев термофлуктуационной теории прочности, каноническое выражение которой записывается в виде формулы (1):

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{u - \gamma \cdot \sigma}{R \cdot T}, \quad (1)$$

где τ – долговечность, σ – действующие механические напряжения, T – температура, u – энергия активации разрушения материала, γ – коэффициент чувствительности его к механическим напряжениям, R – газовая постоянная. В представленной формуле σ и T имеют постоянное значение, τ_0 – предэкспоненциальный множитель 10^{-12} с.

При переменных нагрузке и температуре формула записывается в виде критерия Бейли [14-15]:

$$\int_0^{\tau} \frac{dt}{\tau_0 \exp \frac{u - \gamma \cdot \sigma(t)}{R \cdot T(t)}} = 1 \quad (2)$$

В краткой форме описания применяемых образцов и методов их испытания можно представить рисунками 1 и 2.

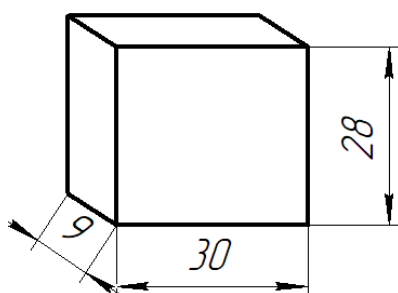


Рис. 1. Гранитные образцы

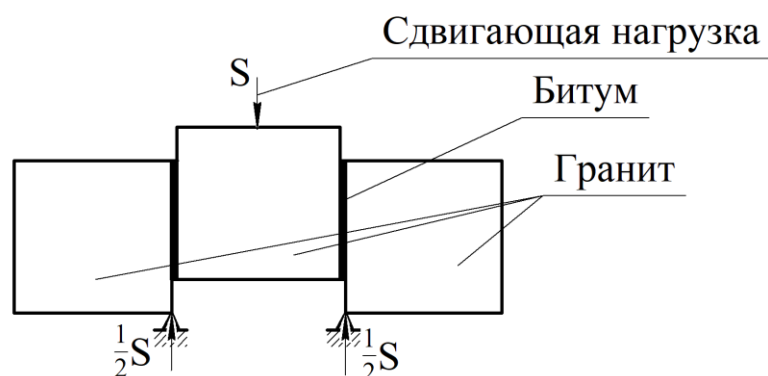


Рис. 2. Схема нагружения адгезионного соединения битума с гранитом

Основные моменты подготовки образцов к испытаниям состояли в следующем.

Гранитные призмы (рис. 1) нагревались до заданной температуры исследования, соответствующей технологической температуре приготовления асфальтобетонной смеси, например 160 °С. Три гранитные призмы склеивались предварительно разогретым до той же температуры битумом (рис. 2), сжимались струбциной и помещались снова в термостат на заданное экспериментом время. После этого они охлаждались погружением в воду и освобождались от струбцин.

В нагретом состоянии происходит образование адгезионного соединения как результат термодеструкция молекул связующего сопровождающаяся появлением активных радикалов, создающих физико-механические связи с поверхностями твердых фракций. Но эти связи тоже подвергаются термодеструкции [14-15].

Таким образом, параллельно идут два процесса: образование адгезионного соединения и его разрушение. Эти процессы происходят и во время изготовления композита, как правило, при достаточно высоких температурах и продолжают, значительно медленнее в процессе эксплуатации готового композита при относительно низких температурах, но при воздействии механических нагрузок. Последний период и является долговечностью материала, который заканчивается, когда предел его прочности снизится до величины рабочих напряжений.

Во время формирования адгезионных связей в процессе производства композита на них не действуют механические напряжения. Происходит только термодеструкция полимолекул и возникающих адгезионных связей. В работе [15] было теоретически обосновано, что по моменту t^* , который соответствует наступлению максимальной прочности адгезии при постоянной температуре термостатирования, может быть рассчитана энергия активации разрушения адгезионных связей.

На рисунке 3 представлены графики изменения адгезионной прочности гранитных образцов, склеенных битумом при двух различных температурах T_1 и T_2 , и сразу термостатированных при этих же температурах ($T_1 > T_2$). Испытание адгезии проводилось при нормальной температуре 20 °С (293 °К).

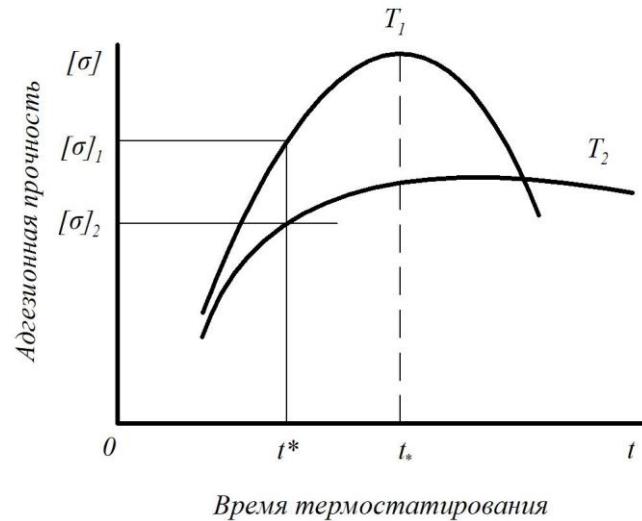


Рис. 3. Изменение адгезионной прочности при ее термостатировании

Продифференцировав выражение (1) и приравняв его первую производную по времени к нулю, можно получить формулу:

$$t_* = \tau_0 \exp \frac{u_a}{RT},$$

Откуда следует (3):

$$u_a = RT(\ln t_* - \ln \tau_0), \quad (3)$$

Из представленной формулы в работе [13] было получено выражение для определения количества образовавшихся адгезионных связей при постоянной температуре (4):

$$N = z \frac{t}{\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT}} \left(1 - \frac{t}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT}} \right), \quad (4)$$

Таким образом, остается не менее актуальной задачей для расчета долговечности полимерного композита – определение энергии активации разрушения не только адгезионных связей, но и самого адгезива. Для ее решения была разработана и апробирована следующая методика. Экспериментально определена адгезионная прочность при одном и том же времени термостатирования при двух разных температурах T_1 и T_2 .

$$[\sigma]_1 = \frac{t_*}{\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_1}} \left(1 - \frac{t_*}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_1}} \right)$$

$$[\sigma]_2 = \frac{t_*}{\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_2}} \left(1 - \frac{t_*}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_2}} \right)$$

Отсюда получается уравнение (5):

$$\frac{[\sigma]_1}{[\sigma]_2} = \frac{\left(1 - \frac{t}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_1}}\right) \cdot \tau_0 \exp \frac{u_\delta}{RT_2}}{\left(1 - \frac{t}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_2}}\right) \cdot \tau_0 \exp \frac{u_\delta}{RT_1}} \quad (5)$$

После его логарифмирования уравнение, выражение принимает вид:

$$\ln \frac{[\sigma]_1}{[\sigma]_2} = \ln \left(1 - \frac{t_*}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_1}}\right) - \ln \left(1 - \frac{t_*}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_2}}\right) + u_\delta \left(\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1}\right)$$

Тогда

$$u_\delta = \frac{\ln \left(1 - \frac{t_*}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_1}}\right) - \ln \left(1 - \frac{t_*}{2\tau_0 \exp \frac{u_a}{RT_2}}\right) - \ln \frac{[\sigma]_1}{[\sigma]_2}}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (6)$$

Этот метод не требует многочисленных экспериментов, необходимых для построения графиков $[\sigma] = f(t)$ при двух разных температурах. Достаточно экспериментально определить прочность адгезии через одно и то же время t_* при двух разных температурах термостатирования T_1 и T_2 .

Результаты

По разработанной методике были определены энергии активации разрушения битума марки БНД 70/100 производства КИНЕФ и его адгезионных связей с тремя марками гранита из карьеров Северо-Западного региона. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Энергия активации разрушения адгезии u_a и битума u_δ

Битум БНД 70/100 КИНЕФ	Температура, Т, °С	Время, мин	Прочность, МПа	u_a , кДж/моль	u_δ , кДж/моль
------------------------------	-----------------------	---------------	-------------------	---------------------	--------------------------

Гранит	170	172800	1,03	146,115	60,022
Эркиля	150	172800	0,88		
Гранит	170	172800	0,88	146,115	85,791
Красногорское	150	172800	0,54		
Гранит	170	86400	1,07	143,564	54,393
Габбро-диабаз	150	86400	0,98		

Результаты расчетов энергий активации разрушения, представленные в таблице 1, показывают, что энергия адгезионных связей не зависит от марок использованных гранитов. Она практически полностью определяется битумом и составляет примерно 146,1 кДж/моль, т.е. значительно больше, чем у Ван-дер-Ваальсовых сил (0,8-8,2 кДж/моль). Скорее всего это слабые в данном случае химические ковалентные связи на нижней границе.

Однако энергия активации разрушения самого битума в тонком слое на поверхности гранита (а может быть любого другого минерального материала) существенно зависит от его породы. Так у соединения битума марки БНД 70/100 производства КИНЕФ большая когезионная прочность оказалась у битума в слое на граните из карьера «Красногорское». Похоже к каждому минеральному материалу нужно подбирать свой битум. Это относится не только к граниту, но и к минеральному материалу.

В работе [15] приведены результаты исследований с помощью инфракрасной спектроскопии напряженного состояния межатомных связей в молекулах асфальтенов битума, которые как известно, в основном определяют его физико-механические свойства [16-19]. Высказывается мнение, что это положительное влияние из-за внедрения в структуру асфальтенов ионов железа, приводящие к сжатию межатомных связей и, следовательно, к повышению прочности. Это явление требует своего дальнейшего изучения. Но в определенной степени это было подтверждено тем, что прибавление в битум мелкодисперсного порошка железного сурика, позволило заметно увеличить износостойкость асфальтобетона (на 15 %).

Заключение

1. Хотя большинство экспериментов проводилось применительно к асфальтобетону, результаты и выводы в такой же степени относятся ко всем полимерным композитам на основе термопластов.

2. Долговечность битума, находящего в виде тонких слоев между минеральными фракциями наряду с другими факторами, зависит от их природы. Особенно важно это учитывать при подборе самых мелких фракций, такие как, минеральные порошки, которые имеют самую большую фактическую площадь контакта с высокомолекулярным связующим (в асфальтобетонах это битум).
3. Впервые обоснована и разработана методика определения энергии активации разрушения полимерного связующего непосредственно на его тонком слое, соединяющим минеральные поверхности.
4. Доказано, что прочность и долговечность адгезионного соединения лимитируются физико-механическим и свойствами самого битумного слоя, а не его адгезией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2010.— 822 с.
- [2] Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // Российский химический журнал. 2010. т. LIV. № 1. С. 30–40.
- [3] Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 5-1. С. 245-256.
- [4] Обухов А.Г., Высоцкая М.А. Эффективные битумные вяжущие для асфальтобетонных покрытий // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 11. С. 32–40. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-11-32-40
- [5] Usmani A. Asphalt Science and Technology (1st ed.). Boca Raton: CRC Press, 1997. 544 p.
- [6] Redelius, P. G. The structure of asphaltenes in bitumen. Road Materials and Pavement Design. (2006). 7(sup1). 143–162. <https://doi.org/10.1080/14680629.2006.9690062>
- [7] Ying Yuan, Long Chen. Relationship among cohesion, adhesion and bond strength // Materials and design. 2020. Vol. 185. pp. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108272>
- [8] Веттегрень, В. И. Деформация химических связей в молекулах покрытия из полиамида 6 на поверхности стали / В. И. Веттегрень, С.

- А. Ивaньков, Р. И. Мамалимов // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 107-113.
- [9] Yazhi Xu, Chuanfeng Zheng, Yepeng Feng, Xuldong Guo Low-temperature cohesive and adhesive strength testing of contact surface between bitumen and mineral aggregates by image analysis // Construction and buildings materials. 2018. Vol 183. pp. 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.169>
- [10] Bashkarev A.Ya., Bessonova V.Yu., Lazarev Yu.G., Lozhechko V.P. Interfacial layers in mineral-bitumen composite and durability of asphalt concrete. Construction of Unique Buildings and Structures; 2023. № 3 (108). С. 10802. doi: 10.4123/CUBS.108.2
- [11] Факторы, влияющие на сцепление битума с минеральными материалами / А. С. Ивкин, В. В. Васильев, Е. В. Саламатова [и др.] // Кокс и химия. – 2022. – № 1. – С. 27-36. – DOI 10.52351/00232815_2022_01_27.
- [12] Рябина, К. М. Исследование свойств асфальтобетона на модифицированном полимерами битуме / К. М. Рябина, Г. В. Проваторова // Строительные материалы и изделия. – 2022. – Т. 5, № 4. – С. 19-29. – DOI 10.58224/2618-7183-2022-5-4-19-29.
- [13] Rudskoy, A.I., Bashkarev, A.Y., Bessonova, V.Y. (2024). Application of the Thermofluctuation Theory of Strength to Calculate the Durability of Adhesive Joints in the Case of Granite-Bitumen Composites. In: Evgrafov, A.N. (eds) Advances in Mechanical Engineering. MMESE 2023. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham. P.225-234 https://doi.org/10.1007/978-3-031-48851-1_22
- [14] Hot asphalt mixture temperature control for adhesion strength improvement / A. Ya. Bashkarev, V. Yu. Bessonova, Yu. G. Lazarev, N. I. Panevin // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2024. – No. 2(111). – P. 11103. – DOI 10.4123/CUBS.111.3.
- [15] Рудской, А. И. Долговечность полимерных композиционных материалов / А. И. Рудской, А. Я. Башкарев, Л. В. Славутин // Современное машиностроение. Наука и образование. – 2021. – № 10. – С. 675-689.
- [16] Gokhman, L. M. In the main role - asphalt // Highways, 2020, No. 8, pp. 121-128.
- [17] Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A Review on Latest Advances. Appl. Sci, 2019, №9, pp. 1–35.
- [18] Sirota E. B. (2005). Physical structure of asphaltenes. Energy & fuels, 19(4), 1290-1296. <https://doi.org/10.1021/ef049795b>

- [19] Per Redelius. Asphaltenes in Bitumen, What They Are and What They Are Not, Road Materials and Pavement Design. 2009. 10:sup1, 25-43, [http://doi.org/ 10.1080/14680629.2009.9690234](http://doi.org/10.1080/14680629.2009.9690234)

V.Y. Lebedeva, Y.G. Lazarev, A.Y. Bashkarev

ON PREDICTING THE DURABILITY OF COMPOSITE POLYMER-MINERAL MATERIALS

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia

Abstract

It is proved that inert mineral fractions in many composites have a decisive influence on their strength and durability, providing cohesive strength of the binder-filler connection. The destruction of polymer composites on the example of asphalt concrete from the position of thermoactivated destruction is considered.

Key words: durability, composite polymer-mineral materials, adhesion strength.

REFERENCES

- [1] Mikhailin, Yu.A. Structural polymer composite materials / Yu.A. Mikhailin. —2nd ed., ispr. and add. Saint Petersburg: Scientific Foundations and Technologies, 2010. 822 p.
- [2] Petrova G.N., Bader E.Ya. Structural materials based on reinforced thermoplastics // Russian Chemical Journal. 2010. vol. LIV. No. 1. pp. 30-40.
- [3] Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Orlova A.S., Pikalov E.S. MODERN POLYMER COMPOSITE MATERIALS AND THEIR APPLICATION // International Journal of Applied and Fundamental Research. 2018. No. 5-1. pp. 245-256.
- [4] Obukhov A.G., Vysotskaya M.A. Effective bitumen binders for asphalt concrete coverings // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No. 11. pp. 32-40. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-11-32-40

- [5] Usmani A. Asphalt Science and Technology (1st ed.). Boca Raton: CRC Press, 1997. 544 p.
- [6] Redelius, P. G. The structure of asphaltenes in bitumen. Road Materials and Pavement Design. (2006). 7(sup1). 143–162. <https://doi.org/10.1080/14680629.2006.9690062>
- [7] Ying Yuan, Long Chen. Relationship among cohesion, adhesion and bond strength // Materials and design. 2020. Vol. 185. pp. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108272>
- [8] Vettegren, V. I. Deformation of chemical bonds in polyamide 6 coating molecules on a steel surface / V. I. Vettegren, S. A. Ivankov, R. I. Mamalimov // Journal of Technical Physics. - 2011. – Vol. 81, No. 10. – pp. 107-113.
- [9] Yazhi Xu, Chuanfeng Zheng, Yepeng Feng, Xuldong Guo Low-temperature cohesive and adhesive strength testing of contact surface between bitumen and mineral aggregates by image analysis // Construction and buildings materials. 2018. Vol 183. pp. 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.169>
- [10] Bashkarev A.Ya., Bessonova V.Yu., Lazarev Yu.G., Lozhechko V.P. Interfacial layers in mineral-bitumen composite and durability of asphalt concrete. Construction of Unique Buildings and Structures; 2023. № 3 (108). C. 10802. doi: 10.4123/CUBS.108.2
- [11] Factor aposematic, affecting bitumen adhesion with mineral Urgan materials. S. Ivkin, V. V. Vasiliev, It Is. V. Salamatova and others. // Coke and chemistry. – 2022. – № 1. - S. 27-36. – DOI 10.52351/00232815_2022_01_27.
- [12] Ryabinina, K. M. Investigation of the properties of asphalt concrete on bitumen modified with polymers / K. M. Ryabinina, G. V. Provatorova // Building materials and products. – 2022. – Vol. 5, No. 4. – pp. 19-29. – DOI 10.58224/2618-7183-2022-5-4-19-29.
- [13] Rudskoy, A.I., Bashkarev, A.Y., Bessonova, V.Y. (2024). Application of the Thermofluctuation Theory of Strength to Calculate the Durability of Adhesive Joints in the Case of Granite-Bitumen Composites. In: Evgrafov, A.N. (eds) Advances in Mechanical Engineering. MMESE 2023. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham. P.225-234 https://doi.org/10.1007/978-3-031-48851-1_22
- [14] Hot asphalt mixture temperature control for adhesion strength improvement / A. Ya. Bashkarev, V. Yu. Bessonova, Yu. G. Lazarev, N. I. Panevin // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2024. – No. 2(111). – P. 11103. – DOI 10.4123/CUBS.111.3.
- [15] Rudskoy, A. I. Durability of polymer composite materials / A. I. Rudskoy, A. Ya. Bashkarev, L. V. Slavutin // Modern mechanical engineering. Science and education. - 2021. – No. 10. – pp. 675-689.

- [16] Гохман, Л. М. В главной роли - асфальтен // Автомобильные дороги. – 2020. – № 8. – С. 121-128.
- [17] Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A Review on Latest Advances. Appl. Sci, 2019, №9, pp. 1–35.
- [18] Sirota E. B. (2005). Physical structure of asphaltenes. Energy & fuels, 19(4), 1290-1296. <https://doi.org/10.1021/ef049795b>
- [19] Per Redelius. Asphaltenes in Bitumen, What They Are and What They Are Not, Road Materials and Pavement Design. 2009. 10:sup1, 25-43, <http://doi.org/10.1080/14680629.2009.9690234>