



УДК 234.25.6

Е. М. Готлиб

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет (КНИТУ)*

Э. Р. Галимов, А. Р. Хасанова

*Казанский национальный исследовательский технический
университет им. А. Н. Туполева – КАИ (КНИТУ-КАИ)*

Влияние модификаторов на износостойкость эпоксидных материалов

Проведены исследования износостойкости композиционных материалов на основе эпоксидных связующих. Изучено влияние структуры аминного отвердителя, а также типа и содержания модифицирующих добавок на износостойкость эпоксиполимеров. Установлено, что наибольший рост износостойкости эпоксидных материалов имеет место при модификации волластонитом.

Эпоксидные полимеры, аминные отвердители, циклокарбонаты эпоксидированного соевого масла, волластонит, износостойкость

В ряде ответственных узлов машин и агрегатов имеются детали (вкладыши подшипников скольжения, элементы направляющих, шарниров), рабочие поверхности которых в процессе эксплуатации подвергаются интенсивному изнашиванию при трении скольжения.

Эти детали работают в широком диапазоне скоростей и условий нагружения: динамические нагрузки и вибрации; действие абразивных и химически активных сред; недостаточная смазка. Такие условия эксплуатации достаточно быстро приводят рассматриваемые детали к достижению предельного износа их рабочих поверхностей и, соответственно, потере работоспособности ответственных узлов машин.

Сложность восстановления вышедших из строя деталей подшипников скольжения, выполненных из традиционных металлических антифрикционных материалов и сплавов, в немалой степени обусловлена дефицитом и высокой стоимостью этих материалов.

Поэтому разработка новых антифрикционных материалов и конструкций на их основе, а также оптимизация триботехнических показателей, повышающих эксплуатационные характеристики и

износостойкость деталей и узлов скольжения машин и оборудования, является актуальной задачей. В этом аспекте особый интерес представляют эпоксидные покрытия.

Срок службы антифрикционных эпоксидных материалов в узлах трения существенно зависит от износостойкости связующего, определяемой влиянием отвердителей, модификаторов и наполнителей на процессы трения и изнашивания эпоксидных композитов. При этом работоспособность антифрикционных эпоксидных материалов определяется в значительной мере температурой стеклования и плотностью сшивания полимерной матрицы, а также влиянием на них химического состава композиции, соотношения компонентов и температурно-временных режимов отверждения связующего [1], [2].

Экспериментальная часть. Основой эпоксидных материалов служила диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587–84). В качестве сшивающих агентов использовались для холодного отверждения аминоалкилфенол (АФ-2) (ТУ 2494-052-00205423–2004) и горячего – гексаметилендиамин (ГМДА) (ТУ 6-09-36–73).

В качестве модификаторов применялись циклокарбонат эпоксицированного соевого масла (ЦКЭСМ) с 75 %-й конверсией эпоксидных групп в циклокарбонатные, синтезированный по методике, описанной в [3], и природный волластонит марки Миволл 10-97-метасиликат кальция (CaSiO₃) (ТУ 577-006-40705684–2003).

Дозировка отвердителя при модификации ЦКЭСМ определялась с учетом суммарного содержания эпоксидных (ЭГ) и циклокарбонатных (ЦК) групп, исходя из эквимольного соотношения функциональных групп [ЭГ]:[Аминных групп] и [ЦК]:[Аминных групп].

Для определения износостойкости эпоксидной композиции использовалась установка для испытания материалов на истирание [4]. В качестве контртела использовали бруски из инструментальной стали ХВГ, закаленной до твердости HRC 60-64. Были приняты следующие режимы испытания: удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца $p = 1$ МПа, скорость скольжения $v_{ск} = 1$ м/с, без смазки. Износостойкость образцов из эпоксидной композиции измерялась на вертикальном оптиметре ИЗВ-1 с точностью ± 0.001 мм.

Обсуждение результатов. Улучшенных триботехнических характеристик, высокой твердости и адгезионной прочности покрытий на основе эпоксидных смол можно достичь путем модифицирования их ЦКЭСМ и волластонитом [5]–[7].

Волластонит представляет интерес как недорогой отечественный минеральный наполнитель с дисперсными частицами в форме игольчатого кристалла с ярко выраженной пространственно-геометрической анизотропностью [8]. Именно такая форма частиц волластонита определяет главное направление использования этого наполнителя микроармирующего действия, как повышающего прочностные характеристики полимерных материалов, в том числе и эпоксидных, за счет повышения работы разрушения и торможения распространения трещины на границе с мат-

рицей, а также вследствие микрорастрескивания в области вершины трещины и изменения ее траектории. Кроме того, волластонит обладает высокой износостойкостью.

Определенный упрочняющий эффект могут обеспечить и циклокарбонаты эпоксицированных растительных масел, которые увеличивают плотность пространственной сетки модифицированных эпоксидных композиций [9] вследствие взаимодействия их по циклокарбонатным группам с аминными отверждающими агентами.

При этом необходимо учитывать, что температура и ее распределение по объему сетчатого полимера является основной причиной его разрушения при трении [1]. Поэтому термостабилизирующий эффект ЦКЭСМ и волластонита в эпоксидных композициях как горячего, так и холодного отверждения и рост температуры стеклования при модификации этими добавками [6] позволяют предположить их положительное влияние на износостойкость материалов.

Анализ экспериментальных данных свидетельствуют о том, что оба типа изученных модификаторов снижают износ эпоксидных композиций (таблица, рис. 1 и 2). В таблице приведены значения износа эпоксидных композиций. На рис. 1 и 2 показаны зависимости износостойкости эпоксидных композиций, отвержденных: 1 – АФ-2; 2 – ГМДА, от содержания модификаторов. Износостойкость закономерно растет с повышением концентрации обоих исследуемых модифицирующих добавок, и значение ее, как и степень изменения в результате модификации, зависит от химического строения применяемого отверждающего агента.

Так, установлено, что износ модифицированных эпоксидных материалов ниже при отверждении АФ-2.

Меньшую износостойкость эпоксидных композиций, отвержденных ГМДА, можно объяснить введением этого отвердителя в раствор пластифика-

Состав, мас. ч.	Износ $\times 10^{-6}$, м
9ЭД-20 + 1ЦКЭСМ + 2.962АФ-2	16
9ЭД-20 + 1ЦКЭСМ + 1.46ГМДА	21
9ЭД-20 + 1 волластонит + 1.46ГМДА	15
9ЭД-20 + 1 волластонит + 2.962АФ-2	12
9ЭД-20 + 2.962АФ-2	19
9ЭД-20+1.46ГМДА	27
9ЭД-20 + 0.5 волластонит + 1.46ГМДА	19
9ЭД-20 + 2 волластонит + 1.46ГМДА	12
9ЭД-20 + 0.5 волластонит + 2.962АФ-2	17
9ЭД-20 + 2 волластонит + 2.962АФ-2	8

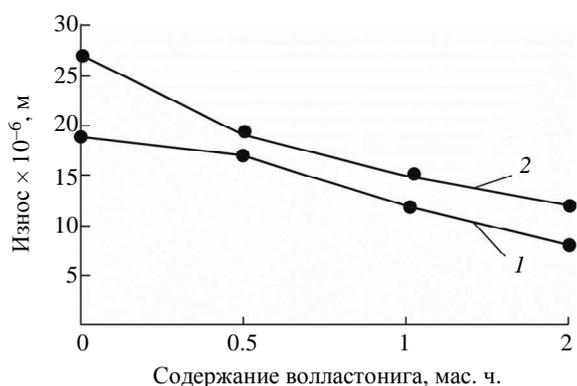


Рис. 1

тора ЭДОС, а пластифицирующие добавки, как известно [1], [2], увеличивают деформативность полимерных материалов, что приводит к росту коэффициента трения и интенсивности изнашивания.

Определенный вклад согласно данным [1], [2] вносит температура отверждения и длительность термообработки. Значительный износ эпоксидных компаундов, отвержденных при высоких температурах, обусловлен протеканием в объеме и поверхностных слоях связующего термоокислительных и деструктивных процессов. Это может иметь место и при применении в качестве отвердителя гексаметилендиамина. Тем более, надо учитывать, что ЭДОС, в раствор которого он вводится, является нетермостабильным, и при высоких температурах на поверхность могут выделяться его легколетучие компоненты (например, диоксановые спирты) [10].

Олигомеры с циклокарбонатными группами увеличивают износостойкость эпоксидных материалов в связи с их способностью образовывать гидроксиуретановые фрагменты в эпоксидной сетке и увеличивать степень поперечного сшивания композиций [9].

Волластонит выполняет в эпоксидных материалах функции износостойкого, микроармирующего наполнителя, оказывающего упрочняющее действие. Кроме того, существенного повышения износостойкости эпоксидных композитов можно достичь введением оксидов металлов и минеральных оксидных наполнителей, к которым относится и волластонит.

Как следует из полученных экспериментальных данных (таблица, рис. 1 и 2), волластонит в большей степени снижает износ эпоксидных материалов, чем циклокарбонатный модификатор.

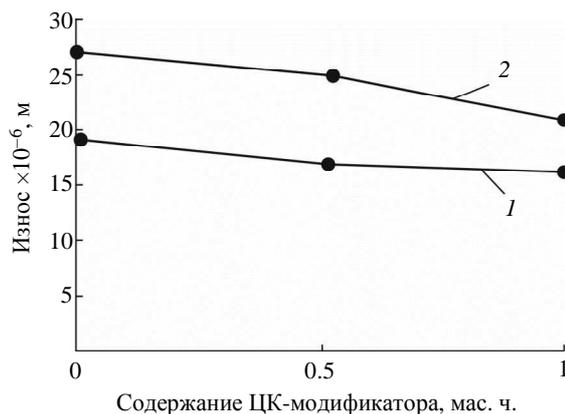


Рис. 2

Этот эффект имеет место при отверждении как гексаметилендиамином, так и АФ-2. Причем в большей степени он проявляется при применении в качестве отвердителя ГМДА (при введении 20 мас. ч. волластонита износостойкость эпоксидных материалов увеличивается более, чем в 2 раза). Это можно связать с адсорбцией гидроксилсодержащих компонентов пластификатора ЭДОС на поверхности данного наполнителя.

Шероховатые поверхности волластонита обладают высокими хемосорбционными свойствами, и кристаллы этого минерала являются центрами образования ассоциаций с компонентами композиции, что способно увеличить адгезию на межфазной границе «полимер–наполнитель».

Большой рост износостойкости эпоксидных материалов при модификации волластонитом, по сравнению с ЦКЭСМ, коррелирует с большим снижением у них коэффициента трения [7].

Минимальный износ, как правило, достигается при минимальных значениях коэффициента трения и максимальных значениях температуры стеклования эпоксидной композиции. Полученные авторами экспериментальные результаты подтверждают это утверждение. Наибольший рост износостойкости эпоксидных материалов имеет место при модификации волластонитом, оказывающим микроармирующее и термостабилизирующее действие и выполняющим функции антифрикционной добавки. Существенного повышения износостойкости эпоксидных композитов можно достичь введением оксидов металлов и минеральных оксидных наполнителей, к которым относится и волластонит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терентьев В. Ф. Триботехническое материаловедение. М.: Красноярск, 2003. 103 с.
2. Колесников В. И., Мигаль Ю. Ф., Мясникова Н. А. Антифрикционные композиционные полимерные материалы для узлов трения // Вестн. Южного науч. центра. 2004. Т. 1, № 19. С. 37–41.
3. Получение циклокарбонатов эпоксициклических растительных масел / А. Г. Ликумович, Р. А. Ахмедьянова, Д. Г. Милославский, К. Е. Буркин, Е. М. Готлиб // Вестн. КГТУ. 2013. Т. 16, № 9. С. 134–141.
4. Бутенко В. И. Исследование качества поверхностного слоя обрабатываемой стали // Изв. вузов. Машиностроение. 1979. № 4. С. 101–104.
5. Готлиб Е. М., Галимов Э. Р., Хасанова А. Р. Эпоксидные композиции повышенной твердости для машиностроения // Вестн. КГТУ им. А. Н. Туполева. 2016. № 1(83). С. 40–42.
6. Готлиб Е. М., Галимов Э. Р., Хасанова А. Р. Температура стеклования эпоксициклокарбонатов композиций на основе ЭД-20 и ЦКЭСМ 75 // Вестн. Технологического ун-та. 2016. Т. 19, № 17. С. 32–34.
7. Готлиб Е. М., Галимов Э. Р., Хасанова А. Р. Антифрикционные материалы на основе модифицированных эпоксициклокарбонатов // Вестн. КГТУ им. А. Н. Туполева. 2016. № 2. С. 42–44.
8. Тюльнин В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Руда и металлы, 2003. 144 с.
9. Эпоксидные сополимеры, отверждение, модификация, применение в качестве клея / Е. М. Готлиб, Е. Н. Черезова, Е. С. Ильичева, К. А. Медведева. М.; Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. 114 с.
10. Дыкман А. С., Пинсон В. В., Шефтер В. Е. Строение высококипящих продуктов производства изопрена и химия их образования. М.: Нефтепереработка и нефтехимия, 2013. С. 27–34.

E. M. Gotlib

Kazan National Research Technological University (KNRTU)

E. R. Galimov, A. R. Khasanova

Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI (KNRTU-KAI)

INFLUENCE OF THE MODIFIERS ON WEAR RESISTANCE OF EPOXY MATERIALS

The wear resistance of epoxy compositions was determined. The influence of the structure of the amine hardener and modifiers type on the wear of epoxy polymers was investigated. As modifiers were used cyclocarbonate of epoxidized soybean oil and wollastonite. The greatest increase in wear resistance of epoxy materials takes place at modification by the wollastonite.

Epoxy polymers, amine hardeners, cyclocarbonate epoxidized soybean oil, wollastonite, were
