

*Кочергин Ю.С., д-р техн. наук, проф.,
Золотарева В.В., канд. техн. наук, доц.,
Григоренко Т.И., канд. техн. наук
Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского*

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

viktoria802@gmail.com

Исследовано влияние дисперсных наполнителей на износ эпоксидно-каучуковых композиционных материалов на основе продуктов реакции этерификации эпоксидной смолы с жидким карбоксилатным каучуком. Показано, что величина эффекта зависит от твердости наполнителя, химической природы отвердителя и температурного режима отверждения композиции. Результаты проведенных исследований нашли практическую реализацию в виде мастик для защиты металлических поверхностей динамических турбомашин от износа.

Ключевые слова: эпоксидная смола, жидкий карбоксилатный каучук, дисперсный наполнитель, отвердитель, износ, способ защиты от износа шахтных гидронасосов.

Введение. Ранее [1, 2] нами были представлены результаты исследований износостойкости эпоксидных композиционных материалов в зависимости от молекулярной массы смолы и содержания модифицирующих добавок жидких каучуков. На практике весьма эффективным способом повышения физико-механических свойств эпоксидных полимеров (ЭП) является введение в их состав дисперсных наполнителей с размерами частиц от 1 до 100 мкм [3–7]. При этом влияние наполнителей на структуру и свойства сетчатых полимеров проявляется как в кинетическом аспекте (за счет изменения скорости и глубины реакций отверждения в граничных слоях и в объеме), так и в релаксационном аспекте (за счет ограничения в сформированном ЭП молекулярной подвижности в результате воздействия энергетического и энтропийного факторов). Множество одновременно происходящих процессов в наполненных реакционных системах усиливает структурную неоднородность граничных слоев в сетчатых полимерах и вызывает большие сложности в их изучении и возможности направленного управления ими.

Имеющиеся литературные данные по наполнению ЭП весьма противоречивы и на их основе довольно трудно составить однозначные представления о структуре, свойствах граничных слоев и их вкладе в свойства всей системы. Это в значительной мере ограничивает реализацию всех возможностей наполнения в качестве эффективного метода физико-химической модификации ЭП. Исследованию влияния наполнителей на свойства модифицированных каучуками ЭП посвящено несколько публикаций [8–10]. В частности, в работе [10] показано, что введение в эпоксидно-каучуковые полимеры

(ЭКП) дисперсных наполнителей снижает вязкость разрушения вследствие уменьшения в материале объема матрицы с высокой вязкостью разрушения. Так, базовая смола имеет поверхностную энергию разрушения 300 Дж/м², и после введения стеклосфер её величина повышается до 400 Дж/м². В случае эпоксидной смолы, модифицированной каучуком, после введения в неё стеклосфер поверхностная энергия разрушения, наоборот, снижается с 840 до 560 Дж/м². При этом наполнение ЭКП способствует небольшому повышению температуры стеклования T_c (на ~6°C), уменьшению прочности при растяжении и деформации при разрыве [8]. Помимо влияния на физико-механические свойства, наполнитель может также способствовать повышению термодинамической устойчивости системы [11], что представляет определенный интерес с точки зрения влияния границы раздела с твердым телом на фазовые равновесия в бинарных полимерных системах.

Данные о влиянии наполнителей на триботехнические характеристики эпоксидно-каучуковых композиций в настоящее время практически отсутствуют. Учитывая высокие адгезионные свойства, ударо-, вибро- и трещиностойкость эпоксидно-каучуковых полимеров, представляло несомненный интерес провести их исследования в качестве матрицы для получения наполненных износостойких материалов.

Целью работы является исследование влияния дисперсных наполнителей на износостойкость композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров, модифицированных карбоксилатным олигобутадиеновым каучуком.

Методология. В качестве эпоксидной смолы для исследования была использована про-

мышленная диановая смола марки ЭД-20 с молекулярной массой 400 и содержанием эпоксидных групп 21,4 %. В качестве жидкого каучука был выбран карбоксилированный сополимер олигобутадиена с акрилонитрилом марки СКН-30КТР с молекулярной массой 3200, содержанием акрилонитрила 27,1 %, концентрацией карбоксильных групп 2,97 %. Для усиления эффекта модифицирования смещение эпоксидной смолы с каучуком проводили при температуре 160 °С в течение двух часов [8].

В качестве отвердителей эпоксидных смол использовали диэтилентриамин (ДЭТА), тетраэтиленпентамин (ТЭПА), моноцианэтилированный диэтилентриамин марки УП-0633М, полиоксипропилентриамин марки Т-403, аминотилфенол марки УП-583Д и полиоксипропилендиамин Д-230.

Наполнителями служили кварц пылевидный марки КП-3, диоксид титана, пигментированный марки РО-2, молотый карбонат кальция марки Омиакарб-5А, графит литейный скрытокристаллический ГЛС-3, порошок железный, оксид хрома, оксид алюминия и микробарит.

Отверждение композиций вели по следующим режимам: холодное отверждение

(20 ± 2) °С/240 ч (режим I) и отверждение с термообработкой (20 ± 2) °С/24 ч + 120 °С/3 ч (режим II).

Показатель истирания (I) определяли по ГОСТ 11012-69 на машине типа APGI (Германия). Плотность образцов (ρ) измеряли методом градиентной колонки по ГОСТ 15139-69. Тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекта DuPont 9900.

Основная часть. Результаты исследований влияния наполнителей на свойства ЭКП представлены в табл. 1 и 2. Отметим при этом, что значительное различие в содержаниях разных наполнителей связано с тем, что наполнители брались в таком количестве (по массе), чтобы обеспечивать примерно одинаковую технологическую вязкость композиций. Учитывая большее различие в плотностях наполнителей, можно в первом приближении считать, что при весьма существенных различиях в массовом содержании наполнителей, их объемное содержание примерно одинаковое (около 20 % объемных).

Таблица 1

Влияние наполнителей на свойства эпоксидно-каучуковых полимеров¹⁾

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч	Показатель истирания, мм ³ /м	Плотность, кг/м ³	$\Gamma^* \cdot 10^6$, кг/м
Графит	0	13,4 / 11,5 ²⁾	1105 / 1104	14,8 / 13,8
	25	13,2 / 13,6	1226 / 1225	16,2 / 16,7
Кварц пылевидный	37,5	12,0 / 11,0	1310 / 1311	15,7 / 14,4
Диоксид титана	25	15,9 / 14,9	1267 / 1269	20,1 / 18,9
Нитрид бора	62,5	26,7 / 27,0	1285 / 1296	34,3 / 35,0
Омиакарб-5	62,5	16,1 / 10,9	1435 / 1413	23,1 / 15,4
Оксид хрома	62,5	14,8 / 12,5	1608 / 1616	23,8 / 20,2
Железный порошок	100	8,5 / 7,5	1902 / 1934	16,1 / 14,5

Примечания:

¹⁾ каучук СКН-30, содержание 25 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20; отвердитель ДЭТА

²⁾ до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II.

Таблица 2

Влияние наполнителей на свойства эпоксидно-каучуковых полимеров¹⁾

Наполнитель	Содержание наполнителя ²⁾ , масс. ч	Показатель истирания, мм ³ /м	Плотность, кг/м ³	$\Gamma^* \cdot 10^6$, кг/м
Графит	0	17,0 / 13,4 ³⁾	1088 / 1167	18,5 / 14,6
	25	15,0 / 14,4	1178 / 1164	18,7 / 16,8
Кварц пылевидный	37,5	15,0 / 13,5	1235 / 1204	18,5 / 16,3
Карбонат кальция	62,5	13,1 / 13,5	1344 / 1342	17,6 / 18,1
Железный порошок	100	10,5 / 9,0	1867 / 1888	19,6 / 17,0

Примечания:

¹⁾ содержание каучука СКН-30 25 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20; отвердитель Т-403

²⁾ на 100 масс. ч. смоляной части;

³⁾ до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II

Как видно из данных табл. 1 и 2, наполнители по-разному влияют на линейный износ (I)

композиций. Для систем, отвержденных ДЭТА (табл. 1), одни наполнители (кварц пылевидный

и особенно железный порошок) способствуют снижению величины I , другие (диоксид титана и нитрид бора особенно) увеличивают износ, а третьи (графит, карбонат кальция и оксид хрома) почти не влияют на величину I . В то же время из-за большой плотности наполненных композиций массовый износ $I^* = \rho I$ для всех исследованных наполнителей выше, чем у базового образца (без наполнителя).

В случае образцов, отвержденных полиоксипропилен триамином Т-403, для всех исследованных наполнителей линейный износ ниже, чем у базового образца (для композиций, отвержденных без подогрева) и примерно такой же, как у базового для термообработанных образцов (за исключением образца, наполненного железным порошком, у которого показатель I заметно

ниже). Массовый износ I^* для всех наполненных композиций примерно такой же, как у базового образца, в случае отверждения по режиму I и несколько выше для композиций, отвержденных по режиму II .

Данные о влиянии химической природы отверждающих агентов на износостойкость наполненных молотым карбонатом кальция эпоксидно-каучуковых композиций представлены в табл. 3. Видно, что в случае отверждения образцов при комнатной температуре (режим I), для обеспечения большей износостойкости более предпочтительны полиоксипропиленамины Т-403 и Д-230, а также ТЭПА. Если же образцы подвергаются термообработке, то наименьший износ присущ образцам, отвержденным ДЭТА и ТЭПА.

Таблица 3

Влияние химической природы отвердителя на свойства эпоксидно-каучукового полимера, содержащего Омиакarb-5¹⁾

Тип отвердителя	Показатель истирания, мм ³ /м	Плотность, кг/м ³	$I^* \cdot 10^6$, кг/м
ДЭТА	16,1 / 10,9 ²⁾	1435 / 1413	23,1 / 15,4
Т-403	13,1 / 13,5	1344 / 1342	17,6 / 18,1
Д-230	13,3 / 14,1	1346 / 1347	17,9 / 19,0
ТЭПА	13,0 / 10,6	1408 / 1401	18,3 / 14,8
УП-0633М	15,8 / 14,5	1392 / 1389	22,0 / 20,1
УП-583Д	17,1 / 11,8	1374 / 1376	23,5 / 16,2

Примечания:

¹⁾ содержание каучука СКН-30 составляет 25 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20; содержание Омиакarb-5 – 62,5 масс. ч. на 100 масс. ч. смоляной части;

²⁾ до черты – отверждение по режиму I , после черты – по режиму II .

Методом динамической механической спектроскопии установлено, что наполнители оказывают влияние как на температуру стеклования (α -релаксация), так и на релаксационные переходы в стеклообразном состоянии эпоксидно-каучукового полимера. На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь при введении наполнителей наблюдается небольшое снижение (на 2–5 °С) температуры β -перехода, связанного с расстеклованием каучуковой фазы, и изменение его максимального значения. При этом для оксидов титана и хрома величина $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ выше, чем у ненаполненного образца. В случае железного порошка интенсивность β -перехода практически такая же как у базового образца. Для всех наполненных систем экспериментально измеренная величина $\text{tg } \delta$ больше, чем это вытекает из соотношения [12] $\text{tg } \delta_n = \text{tg } \delta_n v_n$ (где индексы n и n относятся к чистому и наполненному полимеру, соответственно, v – объемная доля наполнителя), которое выполняется, если потери механической энергии обусловлены только полимерной матрицей. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в наполненном полимере имеет место дополнительное рассеяние энергии, которое может быть

связано [13] с трением частиц дисперсного наполнителя между собой или с полимером, а также неоднородностью в распределении частиц.

Результаты проведенных исследований нашли практическую реализацию в виде мастик для защиты металлических поверхностей динамических турбомашин от износа. Как известно, эксплуатационный ресурс горношахтного, горнорудного и строительного гидротехнического оборудования, осуществляющего транспортировку реологических взвесей, в состав которых входят куски горной породы, угля, песка, других твердых тел и частиц, вызывающих гидроабразивное, коррозионное и кавитационно-эрозионное изнашивание машин и механизмов не превышает 3–5 тыс. ч. [14–18]. На главном водоотливе угольных шахт применяются шахтные корпусно-секционные центробежные насосы (КСЦН) в чугунном и стальном исполнении. Основными факторами, снижающими долговечность и потерю рабочих характеристик корпусно-секционных центробежных насосов, являются:

– гидроабразивное изнашивание деталей проточной части, которое способствует росту

объемных потерь, увеличению вибрации, уменьшению производительности и напора КСЦН;

– коррозионное изнашивание под действием химически активных компонентов перекачиваемой гидросмеси (щелочей, солей), которое также приводит к увеличению вибрации и выходу из строя проточной части центробежных насосов;

– кавитационное изнашивание, особенно ярко выраженное на входных элементах шахтных центробежных насосов, способствующее внезапному возникновению вибрации и эрозии поверхностей деталей;

– работа центробежных насосов в режиме повышенной вибрации, связанной с гидродинамической неоднородностью потока, неуравновешенностью деталей ротора, технологическими и конструктивными несовершенствами, в том числе и сборочными.

Реализацию способа защиты проточной части насоса от разрушительного действия высокоминерализованной среды осуществляли следующим способом [19, 20]. Вначале удаляли шероховатость на проточной части насоса. Чтобы металлическая поверхность проточной части была ровной и гладкой, ее тщательно дробили, очищали от загрязнений. Затем проводили модификацию поверхности – наносили промежу-

точный слой, в качестве которого использовали, не содержащие растворителей маловязкие клеящие композиции типа УП-5-233-1Р (ТУ 6-05-241-451-86) или К-153 (ТУ 6-05-1584-86). Последние отверждали при температуре окружающей среды в течение 24-х часов. Затем наносили основной рабочий слой на основе высоконаполненных эпоксидно-каучуковых композиций марок УП-5-233-ИН (ТУ 6-10-145-92) или УП-5-246С (ТУ У 6-05-241-412-86). В качестве мелкодисперсных наполнителей полимерной композиции применяли карбид кремния и дисульфид молибдена. Далее проводили отверждение композиций в течение 3–7 суток при комнатной температуре. При этом процесс нанесения промежуточного и рабочего слоев осуществляли в герметичной емкости под давлением, которое превосходит рабочее давление в 1,5–2 раза. Отформованное таким способом покрытие (рис. 1.) является износостойким (износ при трении составляет 10–15 мкм, коэффициент трения – 0,06–0,08), долговечным, гидрофобным и устойчивым к адгезии твердых веществ. Оно позволяет на 3–6 % увеличить коэффициент полезного действия насоса. Это способствует повышению напора насоса при постоянной его производительности и тем самым обеспечивает снижение энергопотребления и сроков окупаемости ремонта насоса.



Рис. 1. Корпус направляющего аппарата насоса КСЦН. Вид на лопаточную систему диффузора. Внутреннее покрытие – композит на основе эпоксидно-каучуковой композиции

Выводы. Установлено, что введение дисперсных наполнителей приводит к снижению стойкости к истиранию эпоксидно-каучуковых полимеров. Величина эффекта зависит от твердости наполнителя, химической природы отвердителя и режима отверждения композиции. Наименьшее снижение стойкости к истиранию наблюдается при использовании в качестве

наполнителей – кварца пылевидного и железного порошка, а в качестве отвердителей – тетраэтиленпентамина, полиоксипропилендиамин и полиоксипропилентриамин. В результате проведенных исследований разработаны мастики для защиты от износа металлических поверхностей динамических турбомашин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кочергин Ю.С., Золотарева В.В. Исследование износостойкости эпоксидных композиционных материалов. Часть 1. Влияние молекулярной массы эпоксидиановой смолы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №7. С. 42–45.
2. Кочергин Ю.С. В.В. Золотарева, Т.И. Григоренко Износостойкость композиционных материалов на основе эпоксидно-каучуковых полимеров. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. №4. С. 10–19.
3. Тростянская Е.Б. Пластики конструкционного назначения (реактопласты). М.: Химия, 1974. 304 с.
4. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Под ред. П.Г. Бабаевского; пер. с англ. М.: Химия, 1981. 736 с.
6. Филлипс Д., Харрис Б. Прочность, вязкость разрушения и усталостная выносливость полимерных композиционных материалов // Промышленные полимерные композиционные материалы. М.: Химия, 1980. С. 50–146
7. Мэнсон Дж. Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты / Под ред. Ю.К. Годовского.; пер. с англ. М.: Химия, 1979. 440 с.
8. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., М.К. Пактер, Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
9. Промышленные полимерные композиционные материалы: Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1980. 472 с.
10. Daly J.N., Petrick R.A. Rubber-modified epoxy resins: 3. Influence of filler on the dielectric relaxation properties // Polymer. 1982. V.23. №11. P. 1619–1621
11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Шифрин В.В. Влияние наполнителя на термодинамику взаимодействия в бинарных смесях полимеров // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. №2. С. 405–408
12. Lewis T.B., Nielsen L. Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V.14. P. 144–147
13. Hirai T., Kline D.E. Dynamic mechanical properties of graphite-epoxy and carbon-epoxy composites // J. Compos. Mater. 1973. V.7. №2. P. 160–177
14. Паламарчук Н.В., Яр-Мухамедов Ш.Х. Повышение износостойкости деталей целевых уплотнений // Шахтные турбомашин: Сб. науч. трудов / НИИГМ им. М.М. Федорова. г. Донецк, 1978. Вып. 45. С. 3–7.
15. Нечушкин Г.М. Анализ характерных износов основных деталей шахтных центробежных насосов // Шахтные стационарные установки: Сб. науч. трудов. / ВНИИГМ им. М.М. Федорова. Донецк, 1972. С. 3–8.
16. Алиев Н.А., Манец И.Г., Кочергин Ю.С. Технология применения полимеров при эксплуатации и ремонте оборудования шахт // Уголь Украины. 2004. № 4. С. 55 – 57.
17. Алиев Н.А., Грядущий Б.А. Технологические основы создания высокоресурсных многосекционных насосов // Уголь Украины. 2004. № 10. С. 14–20.
18. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В. [и др.] Опыт применения эпоксидных композиционных материалов для защиты горношахтного оборудования от износа // Ремонт, восстановление, модернизация. 2008. № 2. С. 11–16.
19. Пат. 80714 Украина, МПК F 04 D 29/66 Способ защиты проточной части насоса от разрушительного действия высокоминерализованной среды / Н.А.Алиев, Ю.С. Кочергин, В.Б. Грядущий, И.Г. Манец (Украина). № а2005 0084г: Заявл. 31.01.2005; Оpubл. 25.10.2007, Бюлл. № 17.
20. Пат. 78595 Украина, МПК F 04 D 29/66 Способ защиты проточной части насоса от разрушительного действия высокоминерализованной среды / Ю.С. Кочергин, И.Г. Манец, В.В. Золотарева, Д.П. Лойко (Украина). № u201210737: Заявл. 13.09.2012; Оpubл. 25.03.2013, Бюлл. № 6.

Kochergin Yu.S., Zolotarev V.V., Grigorenko T.I.

THE EFFECT OF DISPERSED FILLERS ON THE WEAR RESISTANCE OF EPOXY-RUBBER COMPOSITES

Investigated the influence of dispersed fillers on the wear of epoxy-rubber composite materials based on reaction products of esterification of epoxy resin with liquid carboxylated rubber. It is shown that the magnitude of this effect depends on the hardness of the filler, the chemical nature of the hardener and the temperature regime of curing of the composition. The results of these studies have found practical implementation in the form of mastics for protection of metal surfaces of dynamic turbomachines from wear.

Key words: epoxy resin, liquid carboxylated rubber, dispersed filler, hardener, wear, the method of protection against wear mine pumps.

Кочергин Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор.

Адрес: 86114, г. Макеевка, Донецкой обл., д. 80, кв. 189.

E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua

Золотарева Виктория Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров.

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского.

Адрес: 83117, г. Донецк, ул. Щорса, 31.

E-mail: viktoriam802@gmail.com

Григоренко Татьяна Ильинична, кандидат технических наук.

Адрес: 83059, г. Донецк, пр. Ильича, 97.

E-mail: grigorencot2013@mail.ru