

## ЕПОКСИДНІ КОМПОЗИТИ У ВУЗЛАХ ТЕРТЯ КОВЗАННЯ

Луцький національний технічний університет, [savchuk71@gmail.com](mailto:savchuk71@gmail.com)

*Проаналізовано триботехнічні характеристики епоксидних композиційних матеріалів з різним ступенем наповнення. Показано потенціал та оптимальні режими функціонування створених трибосистем. Обґрунтовано шляхи досягнення необхідних характеристик та забезпечення стабільності роботи триботехнічних матеріалів на основі епоксидних композитів.*

**Вступ та постановка проблеми.** Отримання полімерматричного мультинаповненого композиційного матеріалу з високими трибологічними властивостями, що досягаються керованим впливом на систему на стадії її формування та регулюванням процесів, які забезпечують її життєздатність на етапі експлуатації, можливе при комплексному підході до моделювання й проектування складних багатофазних систем, якими апріорі є композити. Це вимагає вироблення базових принципів їх створення, аналізу теоретичних аспектів забезпечення ефективної взаємодії на межі фаз, оптимізації процесів комплексного керування властивостями матеріалів. На прикладі епоксидних композитів передбачена можливість встановлення наукових та технологічних підходів до формування полімерматричних композиційних систем з різним ступенем наповнення із заданими властивостями та механізмів керованого управління такими системами.

Застосування композиційних матеріалів на основі епоксидних полімерів направлене на регулювання експлуатаційних властивостей систем науково-обґрунтованим введенням структурно-активних модифікаторів та наповнювачів (структурна модифікація), а також за рахунок додаткової активізації процесів фізико-хімічної взаємодії між структурними елементами композиційної системи шляхом застосування зовнішніх енергетичних полів (фізична модифікація).

**Мета роботи** – проаналізувати потенціал та трибологічні властивості епоксидних композиційних матеріалів (ЕКМ) з різним ступенем наповнення.

**Матеріали та методи досліджень.** Як матеріал основи використали епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, твердник поліетиленполіамін, комплекс модифікаторів та наповнювачів [1], а також для порівняння представлено інші сучасні триботехнічні матеріали. Епоксидні композити формували методом гідродинамічного суміщення компонентів з наступною обробкою енергетичними полями (формування ультразвуком, ультрафіолетовим опроміненням та магнітним полем).

Ступінь отвердіння матеріалів визначали за вмістом гель-золь-фракцій. Структурні зміни та процеси термоокислювальної деструкції епоксикремнійорганічних композитів вивчали також методом диференційно-термічного аналізу на дериватографі системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей. Нагрів здійснювали на повітрі в динамічному режимі зі швидкістю 10 град/хв в інтервалі температур 293-773 К. Характеристики ЕКМ оцінювали за стандартними методиками, а аналогів за літературними даними.

Дослідження триботехнічних характеристик проводили на машинах тертя М-22П та СМЦ-2 за схемою «диск-сегмент втулки» в умовах тертя без змащення. Аналіз топографії поверхонь трибоконтакту здійснювали на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 та модульному комплексі Dimic 1000, що являє собою оптичну 3D-систему контролю [2].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Використання епоксидних полімерів як матеріалів для виготовлення підшипників ковзання обмежене через їх підвищену крихкість, високий і нестабільний коефіцієнт тертя, підвищену здатність до деформування [3].

Введення модифікаторів до складу епоксидних олігомерів призводить до зміни характеру структурування макромолекулярної сітки матриці і формування тривимірної структури з заданими параметрами [4]. Направлений вплив на таку систему дозволяє регулювати фізико-механічні та триботехнічні характеристики у широких межах [1; 5; 6].

Зниження ступеня структурування може привести до зменшення усадки під час отвердіння, а підвищення щільності міжмолекулярного зшивання – до підвищення хімічної стійкості та термостійкості епоксидного полімеру [1].

При цьому, надто висока щільність зшивання підвищує крихкість матеріалу [7]. Так, найменшим зносом характеризуються

композити з оптимальним ступенем зшивання олігомеру [8–10]. Показано [11], що при незавершених процесах полімеризації ЕКМ має низьку когезійну міцність і є непридатним для експлуатації. Формування матеріалу з високим ступенем зшивання полімерної матриці супроводжується зменшенням рухливості елементів сітки полімеру. Понижена рухливість окремих ділянок макромолекул утруднює протікання релаксаційних процесів, що призводить до появи у цих ділянках залишкових напружень на структурних елементах тривимірної сітки зв'язуючого.

Такі напруження збільшують небезпеку утворення мікрodefектів в об'ємі полімеру та різко зменшують межу фрикційно-контактної втоми матриці. При цьому інтенсивність протікання втомних процесів регламентує стійкість матеріалу до спрацювання [12].

Загалом, регулювання параметрів структурної сітки полімерної матриці відбувається шляхом фізичного та хімічного модифікування. Вибір модифікатора визначається його впливом на матрицю [13]. При задовільній сумісності олігомеру-модифікатора з епоксидною смолою відбуваються процеси сумісної поліконденсації, що призводить до формування в сформованих матеріалах більш міцної та гнучкої тривимірної макромолекулярної сітки. Матеріал з такою структурою досліджений у роботі [14], де розглянуто процес отвердіння епоксифуранових матриць фенолформальдегідними смолами. Введення таких олігомерів до складу епоксидної основи знижує внутрішні напруження у композиті, оскільки інтенсифікуються процеси їх релаксації на границях розділу епоксидних й фенолформальдегідних фрагментів матриці.

Показано [11], що введення лінійних полімерів до складу епоксидної основи викликає утворення системи із сітчастого й лінійного полімерів. Повне молекулярне взаємопроникнення спостерігається лише при абсолютній взаємній розчинності, а в багатьох випадках відбувається фазове розділення компонентів. Тому взаємопроникнення на молекулярному рівні може здійснюватися переважно на границі розділу фаз.

При надлишковому вмісті модифікаторів спостерігається зниження зносостійкості [1; 9], насамперед за рахунок збільшення гетерогенності матеріалу.

Регулювання триботехнічних характеристик ЕКМ також здійснюють введенням органічних та мінеральних наповнювачів.

Характер та ступінь впливу наповнювача на властивості ЕКМ залежать від природи, структури, вмісту наповнювача, форми, розміру, взаємного розташування частинок або волокон [1; 15]. Взаємодія полімеру з наповнювачем визначається хімічною природою цих матеріалів [16] і характером розвиненості поверхні. Наповнювачі повинні добре змочуватись полімером до утворення однорідних композицій, бути більш дисперсними і менш однорідними за розмірами частинок, оскільки епоксидні смоли мають невисоку в'язкість. Однак необхідно, щоб вони містили функціональні групи, здатні брати участь в утворенні хімічного зв'язку з матрицею [17]. Формування матеріалу з високою адгезійною міцністю та низькими внутрішніми напруженнями на границі розділу фаз є основною умовою підвищення фізико-механічних властивостей епоксидного композиту [1; 18].

Введення дрібнодисперсних органічних та мінеральних наповнювачів перешкоджає в повній мірі зшиванню епоксидного олігомеру [11]. Це пов'язано з специфікою міжфазних явищ взаємодії полімерів з наповнювачами, оскільки на їх поверхнях адсорбуються не тільки ізольовані полімерні молекули, але й агрегати молекул та інші надмолекулярні утворення, тому при використанні наповнювачів різної хімічної природи спостерігається селективна адсорбція компонентів в'язучого на границі розділу. Це пов'язано із зниженням реакційної здатності матриці внаслідок переходу епоксидного полімеру на поверхні часток наповнювача у стан граничних шарів, в яких відбувається суттєве зниження рухливості його макромолекул [1; 19], що сприяє розвитку дефектів, утворенню додаткової структурної неоднорідності, зниженню механічних властивостей композитів в цілому.

Покращення фізико-механічних і антифрикційних характеристик ЕКМ в основному досягається за рахунок підвищення ступеня зшивання з утворенням додаткових фізичних вузлів між зв'язуючим і наповнювачем. Зміцнювальна дія цих вузлів зростає з підвищенням поверхневої енергії наповнювача, що визначається насамперед топографією та активністю його поверхні [14; 19].

Для надання ЕКМ високої міцності й стійкості до ударних і вібраційних навантажень їх підсилюють, армуючи вуглецевими волокнами. У роботі [20] розглянуто особливості армування композиту волокнистим наповнювачем, попередньо сумішеним з полі-

вініловим спиртом. При цьому відбувається збільшення ступеня зшивання полімерної матриці за рахунок утворення перехідної зони, збагаченої полівініловим спиртом, яка забезпечує необхідну взаємодію як з матрицею, так і з волокном. Утворення перехідної зони, більш пластичної, ніж сама матриця, призводить до зменшення швидкості утворення і поширення мікротріщин на границі розділу фаз при фрикційній взаємодії.

Для реалізації ефекту фрикційного розділу компонентів композиту в епоксидну матрицю вводять дрібнодисперсні термопласти, що призводить до збільшення навантажувальної здатності вузла тертя при стабільному коефіцієнті тертя в широкому інтервалі навантажень. Це пов'язано з утворенням в процесі фрикційної взаємодії на контактуючій поверхні тонкого шару із низькоплавкого компоненту. Товщина такого шару загалом не перевищує 5–10 мкм. В процесі фрикційної взаємодії поверхонь відбувається «вигладжування» поверхні тертя ЕКМ-системи [21].

Інтенсивність зношування композиційного матеріалу може знижуватись при введенні інертних наповнювачів, нездатних до утворення додаткових вузлів зшивання між матрицею і наповнювачем. Введення до епоксидної основи політетрафторетилена з низьким значенням поверхневої енергії призводить до підвищення зносостійкості матеріалу і зниження коефіцієнту тертя за рахунок утворення плівок переносу з низьким значенням напружень зсуву на поверхнях тертя [1; 22].

У роботі [22] показано, що підвищення триботехнічних характеристик відбувається при оптимальній кількості наповнювача у системі, який виконує структуруючу функцію залежно від величини поверхневої енергії. Покращення триботехнічних характеристик при введенні 5–15 мас. ч. наповнювача досягли за рахунок підвищення ступеня зшивання матриці.

При великих ступенях наповнення (понад 85 мас. ч.) покращення зносостійкості пояснюється переважним впливом деформаційно-міцнісних і антифрикційних властивостей наповнювачів на ті ж властивості композиту в цілому. У цьому випадку формування фрикційного контакту відбувається за рахунок наповнювача [1]. При подальшому підвищенні вмісту наповнювача у зв'язуючому інтенсивність зношування матеріалу зростає. Це зумовлено неповним змочуванням частинок наповнювача з утворенням пор і поро-

жнин у граничних шарах, що викликає при фрикційній взаємодії контртіла і композиту їх когезійне руйнування. Другою причиною зниження зносостійкості в умовах неповного змочування є вибіркова адсорбція одного з компонентів зв'язуючого на поверхні наповнювача. Відбувається зниження реакційної здатності компонентів, що призводить до зменшення ступеня зшивання матриці.

В роботах [1; 19; 23; 24] значна увага приділяється температурно-часовим режимам отвердіння композитів на основі епоксидних смол. При цьому правильно визначений режим полімеризації композицій забезпечує отримання матеріалу з оптимальними фізичними й механічними властивостями [1; 23; 25; 26]. Технологічно обґрунтований термічний вплив у процесі або після формування виробів призводить до підвищення інтенсивності релаксаційних процесів внаслідок зміни ступеня зшивання матеріалу, що супроводжується покращенням триботехнічних характеристик композитів.

Тверднення епоксидних полімерів при температурі нижче температури склування сповільнене [1; 27], оскільки залишаються реакційно-здатні групи і їх взаємодія ускладнена із-за втрати сегментної рухливості сітчастим полімером у процесі полімеризації. Тому вони характеризуються незавершеністю процесів структурування й дефектністю сітки, мають понижену міцність, а залишкові напруження досягають значних величин.

Термічна обробка при температурах склування 60–120 °C призводить до зменшення вільного об'єму між макромолекулами в епоксидних полімерах, що супроводжується обмеженням молекулярної рухливості і зміною числа конформаційного набору ланцюгів макромолекул [1; 28]. Зміни у міжмолекулярній взаємодії призводять до зміни релаксаційних характеристик, і як наслідок – збільшення стійкості до утворення тріщин.

У випадку отвердіння епоксидного полімеру при температурі вище температури склування на 30–40 °C з невеликою швидкістю отримують полімер з достатньо однорідною структурою [26] і порівняно невисокими залишковими напруженнями. При цьому реакція протікає до зменшення кількості реакційноздатних груп і в об'ємі матеріалу створюється більш рівномірна структура. Із ростом температури значно зростає швидкість процесу отвердіння. При цьому збільшується неоднорідність структури і зростають залишкові напруження [1; 23]. Часткове підвищення зносостійкості

при вищих температурах термообробки може бути пов'язане з накопиченням оптимальної концентрації продуктів термоокислювальної деструкції [19; 29], які виконують мастильну функцію.

Таким чином, покращення функціональних властивостей вихідного епоксидного полімеру та ЕКМ в цілому можливе при введенні до складу матриці сумісних з нею модифікаторів та наповнювачів із максимально розвиненою поверхнею, при застосуванні ступінчастого температурно-часового режиму термічної обробки епоксикомпозитних систем, а також елементів фізичної модифікації композицій на етапі їх формування.

Розроблені епоксидні композиційні матеріали та технологію їх отримання захищено патентами України [30]. В результаті експлуатації розроблених матеріалів встановлено, що їх використання особливо ефективно як захисних двошарових покриттів днища та надколісних ніш автомобільної техніки, зносо- і корозійностійких покриттів для захисту газотранспортного обладнання, а також для герметизації корпусних елементів витратомірів води.

**Висновки.** Введення в епоксиполімерну матрицю модифікаторів та в композиційну систему армувальних наповнювачів, дозволило отримати матеріали із стабільними фізико-механічними характеристиками, а застосування функціональних добавок – досягнути відповідних триботехнічних характеристик на завершальному етапі їх створення.

В процесі структурної та фізичної модифікації ЕКМ-систем зафіксовано підвищення фізико-механічних, теплофізичних характеристик та зносостійкості композицій за рахунок досягнення оптимальної щільності структурної сітки полімерної матриці, необхідної взаємодії на межі фаз та між складовими системи.

Порівняльна оцінка представлених властивостей показала переваги створених матеріалів над існуючими аналогами, а використання епоксидних композитів у вузлах тертя ковзання в цілому перспективним.

#### Список літератури

1. *Савчук П.П.* Наукові і технологічні основи створення та керованого функціонування епоксидних композитів з різним ступенем наповнення: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Київ: ІПМ, 2010. – 320 с.
2. *Савчук П.П.* Особливості застосування епоксидних композиційних матеріалів у триботехніці / П.П. Савчук // Проблеми трибології. – 2008. – № 4 (50). – С. 120–125.

3. *Богданович П.Н.* Деформации и разрушение поверхностных слоев полимерного материала при трении / П.Н. Богданович // Трение и износ. – 1982. – Т.3. – № 2. – С. 277–283.
4. *Межиковский М.С.* Полимер-олигомерные композиты / М.С. Межиковский // Химия. – 1989. – № 7. – С. 5-14.
5. *Трибология:* підруч. / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашечко, Є.В. Корбут. – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк». – 2009. – 392 с.
6. *Сироватка Л.А.* Термо- и механодеструкция антифрикционного композиционного материала с эпоксидным связующим / Л.А.Сироватка, Т.В.Дмитриева, В.И.Бортницкий // Композиционные полимерные материалы. – 1988. – № 38. – С. 49–53.
7. *Релаксионные* и тепловые свойства эпоксидной композиции, модифицированной каучуком / [Т.Г.Сичкарь, Н.И.Шут, С.Б.Шагалов, Ю.К.Есипов] // Пластические массы. – 1987. – № 6. – С. 13–14.
8. *Прушак В.Я.* О некоторых путях создания и регулирования фрикционных свойств композитов на основе реактопластов / В.Я. Прушак // Трение и износ. – 1996. – Т. 17. – № 2. – С. 202–206.
9. *Близнец М.М.* Особенности изнашивания эпоксидных полимеров / М.М.Близнец, П.Н.Богданович, П.Д. Стухляк // Трение и износ. – 1988. – Т. 9. – № 3. – С. 549–553.
10. *Богданович П.Н.* Образование частиц изнашивания при фрикционном нагружении эпоксидного полимера / П.Н. Богданович // Трение и износ. – 1988. – Т.9. – № 6. – С. 1000–1006.
11. *Стухляк П.Д.* Вплив граничних прошарків на властивості композитних полімерних матеріалів (Огляд) / П.Д.Стухляк, М.М.Митник, В.О.Орлов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – № 1. – 2001. – С. 69–75.
12. *Сысоев П.В.* Деформация и износ полимеров при трении / П.В.Сысоев, П.Н.Богданович, Л.Д.Лизарев.– Минск : Наука и техника, 1985. – 239 с.
13. *Шевелев А.Ю.* Влияние модификации полимеров различного строения на их структуру и свойства / А.Ю. Шевелев, Т.П. Зеленева, Ю. В. Зеленев // Пластические массы. – 2004. – № 10. – С. 16–22.
14. *Кестельман В.Н.* Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кестельман. – М. : Химия, 1980. – 224 с.
15. *Влияние* наполнителей на физико-механические и термодинамические свойства полимерных покрытий на основе эпоксидных смол / [Ю.С.Липатов, В.В.Шифрин, О.Л.Фиговский, О.И.Василенко] // Пластические массы. – 1987. – № 7. – С. 36–37.
16. *Зайцев А.Л.* О фрикционном взаимодействии некоторых полимерных материалов с твердым сплавом / А.Л. Зайцев, П.В. Сысоев // Трение и износ. – 1987. – Т. 8. – № 2. – С. 348–353.



17. *Исследование* фрикционного взаимодействия поверхностей материалов при избирательном переносе в сопряжении эпоксидный композит-металл / [А.Т.Козаков, Д.Н.Любимов, А.Е. Иванов и др.] // Трение и износ. – 1992. – Т. 13. – № 5. – С. 918–924.

18. *Свириденко А.И.* Роль фрикционного переноса в механизме самосмазывания композиционных материалов / А.И. Свириденко // Трение и износ. – 1987. – Т. 8. – № 5. – С. 773–778.

19. *Савчук П.П.* Розробка композиційних антифрикційних матеріалів на основі епоксидних смол, неорганічних наповнювачів для динамічно навантажених вузлів тертя: Автореф. дис... к-га техн. наук: 05.02.01 / П. П. Савчук – Тернопіль: ТДПУ, 1999. – 18 с.

20. *Клочихин В.И.* Некоторые особенности трения и изнашивания покрытий на основе эпоксидного композита в условиях работы цилиндрического шарнира / В.И. Клочихин, П.Д. Стухляк // Трение и износ. – 1988. – Т. 9. – № 5. – С. 897–902.

21. *Богданович П.Н.* Деформации и разрушение поверхностных слоев полимерного материала при трении / П.Н. Богданович // Трение и износ. – 1982. – Т.3. – № 2. – С. 277–283.

22. *Стухляк П.Д.* Исследование триботехнических характеристик пары эпоксидный композит-плазменное аморфное покрытие / Стухляк П. Д., Коржик В. И., Шкодзинский О. К. // Трение и износ. – 1990. – Т. 11. – № 3. – С. 556–559.

23. *Букетов А.В.* Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДТУ, 2007. – 337 с.

24. *Бекташи Н.Р.* Эпокситолуольный олигомер как модификатор эпоксидиановой смолы / Н.Р. Бекташи, А.В. Рагимов // Пластические массы. – 1982. – № 7. – С. 45.

25. *Бартенев Г.Н.* Релаксационные свойства полимеров / Г.Н.Бартенев, А.Г. Бартенева– М. : Химия, 1992. – 360 с.

26. *Крагельский И.В.* Трибохимические процессы в наполненных покрытиях из высокомолекулярной эпоксидной смолы / И.В. Крагельский, М. Н. Зеленская // Трение и износ. – 1987. – Т. 8. – № 6. – С. 965–971.

27. *Чернин И.З.* Прогнозирование свойств эпоксидных композиций, отверждаемых аминами алифатического типа / И.З.Чернин, О. В.Басаргин, А.Н. Алипов // Пластические массы. – 1992. – № 3. – С. 21–23.

28. *Влияние* продолжительности термообработки на вязкоупругие свойства некоторых эпоксидных полимеров / [В.Ф.Бабич, Е.С.Солодышева, Г.П. Святненко и др.] // Композиционные полимерные материалы. – 1981. – № 9. – С. 3–7.

29. *Савчук П.П.*, Особливості впливу процесів модифікації на триботехнічні характеристики епоксидних композиційних матеріалів /

П.П.Савчук, А.Г. Косторнов // Проблеми тертя та зношування: наук.-тех. зб. – К.: НАУ. – Вип. 48. – С. 135–148.

30. *Савчук П.П.* Технології отримання і особливості застосування у промисловості епоксидних композитів з різним ступенем наповнення / П.П. Савчук, А.Г. Косторнов // Наукові нотатки Луцького національного технічного університету: міжвузівський збірник. Випуск 31. – Луцьк, 2011. – С. 323–332.

*Савчук П.П.* **Эпоксидные композиты в узлах трения скольжения**// Проблеми тертя та зношування: наук. техн. зб. – К.: НАУ, 2011. – Вип. 56. – С.242–251.

Проанализированы триботехнические характеристики эпоксидных композиционных материалов с различной степенью наполнения. Показан потенциал и оптимальные режимы функционирования созданных трибосистем. Обоснованы пути достижения необходимых характеристик и обеспечения стабильности работы триботехнических материалов на основе эпоксидных композитов.

Список лит.: 30 наим.

*Savchuk P.P.* **Epoxy composites in the liding friction nodes**

The tribotechnical characteristics of epoxy composite materials with different degree of filling are analysed in the research. The potential and optimum modes of functioning of created tribosystems is demonstrated. The ways of achieving necessary characteristics and maintenance of stability of tribotechnical materials created on the basis of epoxy composites is grounded.

Стаття надійшла до редакції 20.10.2011