

Ю.С. Кочергин, В.В. Золотарева, Т.И. Григоренко

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского
ГП «Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс», г. Донецк

Изучены трибологические, деформационно-прочностные и динамические механические свойства эпоксидных полимеров в зависимости от молекулярной массы диановой смолы, химической природы разбавителей и отвердителей, а также температурно-временных режимов отверждения. Установлено отсутствие прямой зависимости износа композитов от молекулярной массы смол и реакционной способности разбавителей. Показано, что на величину износа ощутимое влияние оказывают химическая природа отвердителя и температурный режим отверждения. Весьма эффективно стойкость композитов к износу можно повысить, используя смеси эпоксидных смол различной молекулярной массы.

Введение

Среди материалов, обеспечивающих повышение износостойкости, все более заметную роль играют полимеры и композиционные материалы на их основе, в частности эпоксидные композиты, которые отличаются высокими физико-механическими и адгезионными свойствами и достаточно хорошими трибологическими характеристиками [1–7]. В настоящее время наибольшее применение находят эпоксидные диановые смолы (на основе дифенилолпропана (диана) и эпихлоргидрина). Как известно [8–13], в зависимости от соотношения дифенилолпропана и эпихлоргидрина можно синтезировать смолы с различной молекулярной массой (ММ). Величина ММ оказывает влияние на молекулярную и топологическую структуру отвержденного эпоксидного полимера (ЭП) и уровень основных эксплуатационных свойств. Вместе с тем влияние ММ эпоксидных смол на износостойкость ЭП до настоящего времени исследовано явно недостаточно, а имеющиеся данные разных авторов часто весьма противоречивы.

В технологии эпоксидных смол разбавители применяются преимущественно для снижения вязкости систем. При этом определенные типы разбавителей, изменяя свойства отвержденных смол, являются модификаторами, которые могут повышать или снижать температуру стеклования, избирательно повышать химстойкость, изменять электрические свойства и ударную вязкость [8, 13]. С помощью разбавителей могут быть также снижены или увеличены время жизни композиции и температура экзотермической реакции.

Разбавители, представляющие интерес для производства эпоксидных материалов, можно раз-

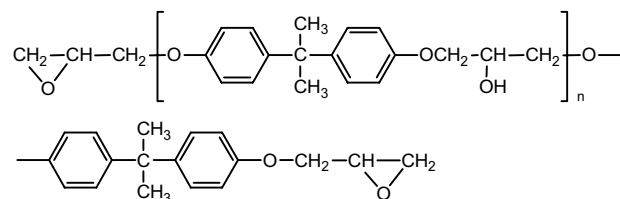
делить на нереакционноспособные и реакционноспособные, содержащие эпоксидные или другие функциональные группы.

В силу большого разнообразия выпускаемых промышленностью эпоксидных смол и разбавителей для них представляло несомненный интерес изучить влияние величины молекулярной массы смолы и химической природы разбавителей на износостойкость эпоксиполимеров.

В связи с изложенным целью настоящей работы явилось исследование зависимости основных трибологических, физико-механических и динамических релаксационных свойств композитов от величины молекулярной массы эпоксидных смол, химической природы разбавителей и отвердителей, а также температурно-временных режимов отверждения композиций.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные эпоксидные диановые смолы марок ЭД-22 (ГОСТ 10587-84), ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), ЭД-16 (ГОСТ 10587-84), Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97) и ЭД-4К (опытный продукт) разной молекулярной массы (табл. 1) общей формулы:



В качестве отвердителей эпоксидных смол использовали диэтилентриамин (ДЭТА) и поли-

Свойства эпоксидных смол

| Наименование показателя | Марка смолы | | | | | |
|---|-------------|-------|-------|------|------|-------|
| | ЭД-22 | ЭД-20 | ЭД-16 | Э-40 | ЭД-8 | ЭД-4К |
| Массовая доля эпоксидных групп, % | 23,2 | 21,4 | 17,3 | 14,1 | 8,7 | 4,7 |
| Молекулярная масса | 390 | 400 | 495 | 540 | 6400 | 1830 |
| Динамическая вязкость при: 25 ⁰ С 50 ⁰ С | 11,8 | 16,3 | – | – | – | – |
| | – | – | 9,5 | 30,7 | – | – |

оксипропилентриамин марки Т-403.

В качестве разбавителей использовали моноэпоксидные смолы – крезилглицидиловый эфир УП-616 и 2 –(винилокси)этоксиметилоксиран (винилокс), а также диэпоксидную смолу, представляющую собой глицидиловый эфир диэтиленгликоля (смола ДЭГ-1) и нереакционноспособную смесь производных 1,3-диоксана марки ЭДОС.

Отверждение композиций вели по следующим режимам:

– холодное отверждение: (20±2)⁰С/240 ч (режим I);

– отверждение с термообработкой: (20±2)⁰С/24 ч+120⁰С/3 ч (режим II).

В работе использовали следующие методы исследований:

1. Показатель истирания (J) определяли по ГОСТ 11012-69 на машине типа APGI (Германия). Сущность метода заключается в определении уменьшения объема образца в кубических миллиметрах в результате истирания (износа) на 1 м пути истирания шлифовальной шкуркой. Нагрузка на образец составляла 1 кг, длина пути истирания образца 10 м (25 оборотов цилиндра машины).

2. Прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) определяли по ГОСТ 4651-82.

3. Разрушающее напряжение σ_p и деформацию при разрыве (ϵ_p) измеряли на приборе типа Поляни с жестким динамометром и автоматической регистрацией измеряемых величин [14] при скорости растяжения $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой σ – ϵ . Мерой работы разрушения (A_p) служила площадь под кривой напряжение – деформация.

4. Температуру стеклования (T_c) измеряли при постоянной растягивающей нагрузке 1 МПа на приборе, описанном в [15].

Объекты исследования представляли собой пленки толщиной 100–150 мкм. Помимо пленочных, испытывали блочные образцы стандартных размеров по ГОСТ 11262-80 (тип 2) на испытательной машине VTS (ФРГ) при скорости растяжения 10 мм/мин.

5. Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E' , модуль потерь E'' , тангенс угла механических потерь $tg\delta$) измеряли на установке ДМА 983 термоаналити-

ческого комплекта DuPont 9900. На блоке Dual Sample 912 этого же комплекса методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли теплофизические свойства (температуры начала реакции T_n , максимальной скорости реакции T_m и тепловой эффект Q). Образец массой 10 мг помещался алюминиевый поддон в открытом виде и подвергался нагреванию до 273⁰С со скоростью 10⁰С/мин.

6. Плотность образцов (ρ) измеряли методом градиентной колонки по ГОСТ 15139-69.

7. Молекулярную массу участка цепи между узлами химической сетки (M_c) рассчитывали по величине равновесного модуля E' , измеренного при температуре $T=T_c+50^0$ С, по формуле [16]:

$$M_c = 3\rho RT/E'$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; ρ – плотность полимера.

8. Плотность узлов химической сетки (n_c) рассчитывали по формуле:

$$n_c = \rho/M_c.$$

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены свойства эпоксидных полимеров (ЭП) в зависимости от ММ смолы. Видно, что с увеличением ММ износ образцов, отвержденных полиоксипропилентриамином Т-403, имеет тенденцию к снижению. Особенно отчетливо эффект проявляется для термообработанных образцов, которые характеризуются большей полнотой отверждения, т.е. более плотной химической сшивкой.

В то же время для образцов, отвержденных ДЭТА, подобная тенденция изменения параметра J в зависимости от ММ не проявляется. Если для термообработанных композиций с увеличением ММ смолы величина износа остается практически неизменной, то для непрогретых образцов значение J довольно ощутимо возрастает с повышением ММ смолы. Одна из возможных причин такого различного поведения образцов, содержащих разные отвердители, может быть связана с тем, что при введении коротких молекул ДЭТА образуются более хрупкие образцы (о чем свидетельствуют меньшие значения деформации при разрыве ϵ_p и работы разрушения материала A_p),

Влияние ММ смолы на свойства ЭП

| Смола | Отвердитель | J, м ³ /м | J*·10 ⁻⁶ , ¹⁾ кг/м | σ _p , МПа | ε _p , % | E, ГПа | A _p , кДж/м ² | ρ, кг/м ³ | T _c , °C |
|-------|-------------|---------------------------|--|------------------------------|--------------------|--------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------|
| ЭД-22 | Т-403 | <u>16,1</u> ²⁾ | <u>18,5</u> | <u>35,0</u> | <u>3,8</u> | <u>1,3</u> | <u>0,9</u> | <u>1149</u> | <u>42</u> |
| | | 11,7 | 13,6 | 48,1 | 3,4 | 1,5 | 1,1 | 1162 | 81 |
| ЭД-20 | ДЭТА | <u>12,5</u> | <u>14,9</u> | <u>29,3</u> | <u>3,4</u> | <u>1,1</u> | <u>0,6</u> | <u>1192</u> | <u>58</u> |
| | | 9,3 | 11,1 | 53,7 (26,0) | 4,1 (1,7) | 1,3 (1,2) | 1,3 (0,3) | 1194 | 111 |
| ЭД-20 | Т-403 | <u>15,3</u> | <u>17,4</u> | <u>32,7</u> | <u>5,0</u> | <u>1,1</u> | <u>1,2</u> | <u>1137</u> | <u>41</u> |
| | | 11,2 | 12,8 | 44,9 (58,2) ³⁾ | 6,2 (7,9) | 1,2 (1,5) | 1,8 (2,9) | 1143 | 80 |
| ЭД-16 | Т-403 | <u>14,5</u> | <u>16,2</u> | <u>29,1</u> | <u>3,9</u> | <u>1,2</u> | <u>0,7</u> | <u>1117</u> | <u>41</u> |
| | | 10,9 | 12,0 | 43,8 | 6,2 | 1,3 | 1,7 | 1101 | 81 |
| Э-40 | ДЭТА | <u>16,3</u> | <u>18,9</u> | <u>17,9</u> | <u>1,0</u> | <u>1,1</u> | <u>0,1</u> | <u>1160</u> | <u>59</u> |
| | | 9,5 | 11,0 | 30,3 | 2,1 | 1,4 | 0,3 | 1158 | 109 |
| Э-40 | Т-403 | <u>14,1</u> | <u>15,7</u> | <u>24,0</u> | <u>2,1</u> | <u>1,2</u> | <u>0,4</u> | <u>1113</u> | <u>40</u> |
| | | 10,5 | 11,4 | 42,1 | 5,3 | 1,3 | 1,5 | 1086 | 80 |
| ЭД-8 | Т-403 | <u>15,1</u> | <u>16,9</u> | <u>18,2</u> | <u>1,3</u> | <u>1,2</u> | <u>0,1</u> | <u>1119</u> | <u>41</u> |
| | | 8,0 | 9,0 | 37,8 | 3,7 | 1,4 | 0,8 | 1125 | 86 |

Примечания: ¹⁾ – J*=JЧг, где γ – плотность материала; ²⁾ – в числителе – образцы отверждены по режиму I, в знаменателе – по режиму II; ³⁾ – в скобках – для блочных образцов.

чем при использовании более объемного отвердителя Т-403. Последний в силу больших размеров препятствует сближению молекул смолы, а следовательно образованию дополнительных физических связей, приводящих к охрупчиванию образцов.

Установить корреляцию между значением параметра J и физико-механическими свойствами ЭП не представляется возможным. Из табл. 2 следует, что для смолы ЭД-20 при изменении типа отвердителя (Т-403 или ДЭТА) различие в значениях J не превышает 20%, причем величина показателя истирания выше у образцов, отвержденных полиокси-пропилен триамином. При этом для данной системы существенно больше значения σ_p (как для пленочных, так и для блочных образцов), а также ε_p и A_p при приблизительно равных величинах модуля E, т. е. большей износостойко-

стью характеризуется образец с меньшей прочностью, деформационной способностью и работой разрушения A_p.

Представляло интерес исследовать износостойкость смесей эпоксидных смол различной ММ (табл. 3) При этом смолы брались в таких соотношениях, чтобы эпоксидное число для всех смесей было одинаковым и равнялось эпоксидному числу смолы Э-40. Из данных табл. 3 следует, что износостойкость смесей эпоксидных смол несколько меньше, чем индивидуальной смолы Э-40. Причем для достижения большего эффекта следует смешивать либо максимально отличающиеся по ММ смолы (ЭД-20 и ЭД-4К), либо, наоборот, минимально отличающиеся (ЭД-16 и ЭД-8). Полученные экспериментальные значения величины J находятся в хорошем соответствии с результатами расчета (табл. 3) на основе данных

Таблица 3

Износ смесей эпоксидных смол разной ММ

| Состав смеси, мас.ч. | Отвердитель | J, мм ³ /м | J*·10 ⁻⁶ , кг/м | с, кг/м ³ |
|----------------------|-------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------|
| ЭД-4к-45 | ДЭТА | 11,0/8,0 ¹⁾ | 12,6/9,1 | 1145/1138 |
| ЭД-20-55 | Т-403 | 16,6/8,7 | 18,4/9,8 | 1108/1126 |
| ЭД-20-40 | ДЭТА | 16,2/8,7 | 18,4/9,8 | 1136/1126 |
| | Т-403 | 12,8/9,8 (15,2/9,3) ²⁾ | 14,3/11,1 (17,1/10,5) | 1117/1133 1125/1125 |
| ЭД-16-60 | ДЭТА | 11,3/7,2 | 13,3/8,5 | 1177/1181 |
| | Т-403 | 16,3/8,5 | 17,8/9,3 | 1092/1094 |
| ЭД-40-100 | ДЭТА | 16,3/9,5 | 18,9/11,0 | 1113/1086 |
| | Т-403 | 14,1/10,5 | 15,7/11,4 | 1159/1158 |

Примечания: ¹⁾ – до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II; ²⁾ – в скобках – расчетные значения на основе величин J для ингредиентов смеси из табл. 1.

Влияние разбавителей на свойства ЭП

| Пластификатор | Активный разбавитель ¹⁾ | $J^* \cdot 10^{-6}$, кг/м | σ_p , МПа | ϵ_p , % | E, ГПа | A_p , кДж/м ² |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------|------------------|------------------|---------|----------------------------|
| ЭДОС | – | 17,9/15,5 ²⁾ | 33,7/50,6 | 5,3/3,8 | 1,4/1,3 | 1,5/1,1 |
| – | УП-616 | 16,9/12,5 | 28,7/51,1 | 2,7/3,1 | 1,0/1,4 | 0,7/0,9 |
| – | Винилокс | 23,1/18,4 | 32,3/55,4 | 3,8/4,3 | 1,0/1,5 | 1,1/1,2 |
| – | ДЭГ-1 | 16,0/12,7 | 34,1/54,7 | 4,8/4,2 | 1,2/1,4 | 1,4/1,3 |
| Базовый образец | – | 14,9/11,1 | 29,3/53,7 | 3,4/4,1 | 1,1/1,3 | 0,6/1,3 |

Примечания: ¹⁾ – содержание – 15 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидной смолы ЭД-20. Отвердитель – ДЭТА; ²⁾ – до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II.

Таблица 5

Влияние разбавителей на динамические механические свойства ЭП

| Наименование показателей | Базовый образец ¹⁾ | ЭДОС ²⁾ | Винилокс ²⁾ | УП-616 ²⁾ | ДЭГ-1 ²⁾ |
|--|-------------------------------|--------------------|------------------------|----------------------|---------------------|
| E', ГПа, при 25 ⁰ С | 1,53 ³⁾ | 2,88 | 2,52 | 1,77 | 2,00 |
| | 1,14 | 2,53 | 2,50 | 1,62 | 1,61 |
| E _{в.э.} , ГПа, при T=T _c +50 ⁰ С | 16,22 | 15,75 | 14,71 | 12,9 | 15,71 |
| | 55,71 | 28,36 | 26,43 | 28,01 | 31,42 |
| M _c , кг/кмоль | 650,6 | 695,32 | 695,7 | 713,7 | 695,5 |
| | 231,2 | 353,1 | 401,5 | 433,8 | 408,8 |
| n _c , кмоль/м ³ | 1,69 | 1,59 | 1,58 | 1,54 | 1,58 |
| | 4,75 | 3,11 | 2,74 | 2,53 | 2,69 |
| T _c ⁿ , ⁰ С | 67,1 | 64,1 | 65,5 | 67,4 | 69,5 |
| | 117,2 | 82,3 | 79,8 | 86,3 | 92,2 |
| T _c ^k , ⁰ С | 76,8 | 69,5 | 64,7 | 71,6 | 76,3 |
| | 139,5 | 118,4 | 110,8 | 116,8 | 121,4 |
| tgδ _m | 1,2050 | 0,8732 | 0,9223 | 0,9719 | 0,9990 |
| | 0,6262 | 0,5111 | 0,5204 | 0,5374 | 0,4703 |
| Температура tgδ _m , ⁰ С | 78,31 | 71,45 | 66,26 | 82,87 | 87,57 |
| | 139,8 | 118,25 | 110,48 | 116,9 | 118,8 |
| E'' _m , МПа | 284,1 | 348,9 | 326,5 | 255,5 | 286,2 |
| | 139,7 | 220,2 | 259,5 | 176,5 | 140,6 |
| Температура T _{E''_m} , ⁰ С | 73,41 | 64,66 | 58,92 | 75,09 | 80,48 |
| | 132,8 | 109,05 | 103,51 | 106,58 | 111,7 |

для индивидуальных компонентов смеси с учетом их аддитивного вклада. При этом, как следует из результатов измерения плотности ρ , эффект повышения износостойкости при использовании смесей смол различной ММ не может быть связан с увеличением плотности упаковки макромолекул полимеров. По-видимому, в расчет следует брать другие факторы, выяснение природы которых представляет несомненный интерес для дальнейших исследований.

Введение разбавителей, как следует из данных табл. 4. приводит к увеличению износа ЭП. В наибольшей мере отрицательное влияние оказывают ЭДОС и винилокс. В наименьшей мере величина J^* возрастает при разбавлении ЭП смолой ДЭГ-1, которая участвует в реакции формирования трехмерной сетки при отверждении композиции, в отличие от нереакционноспособного

ЭДОС и монофункциональных эпоксидных разбавителей УП-616 и винилокса.

В табл. 5 приведены динамические механические свойства систем, содержащих добавки разбавителей. Видно, что введение разбавителей способствуют ощутимому росту динамического модуля упругости E' , измеренному при 25⁰С, т.е. в области стеклообразного состояния эпоксидной матрицы. Особенно значителен рост E' для образцов, содержащих ЭДОС и винилокс. Причем эффект проявляется как для образцов, отвержденных без подогрева, так и для термообработанных композиций. Вероятной причиной такого поведения модуля E' является образование дополнительных физических связей между полярными группами матрицы и разбавителя. Что касается уменьшения модуля E' после термообработки, особенно ярко проявляющегося для базовых

вого образца и композиции, содержащей смолу ДЭГ-1, то эффект может быть объяснен следующим образом. Дополнительные химические сшивки, образующиеся в ЭП при термообработке, препятствуют более плотной упаковке фрагментов молекулярной цепи, снижая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. Аналогичную аномальную зависимость наблюдали ранее и другие исследователи [9,15]. В то же время эти дополнительные химические связи обеспечивают большие значения модуля E' , измеренного в высокоэластическом состоянии, и температур T_c^H , T_c^K , $T_E''_m$, а также температуры, при которой наблюдается $tg\delta_m$, по сравнению с образцами, отвержденными на холоду (т.е. по режиму П). Величины $tg\delta_m$ и E''_m вследствие термообработки, наоборот, уменьшаются. Введение разбавителей обуславливает снижение температур, характеризующих переход материала из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Более рельефно этот эффект проявляется для термообработанных образцов. Вместе с тем установить четкую корреляцию между величиной износа и параметрами, определяющими динамические механические свойства композиций (табл. 5), как и в случае статических механических характеристик (табл. 2), не представляется возможным.

Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют об отсутствии прямой зависимости износа композитов от молекулярной массы эпоксидно-диановых смол и реакционной способности разбавителей. В большей мере на величину износа оказывают влияние химическая природа отвердителя и температурный режим отверждения. Весьма эффективно стойкость композитов к износу можно повышать, используя смеси эпоксидных смол различной молекулярной массы. Полученные результаты открывают перспективы получения износостойких материалов с высокими трибологическими и физико-механическими характеристиками для различных отраслей производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников В.И. Повышение износостойкости металлополимерной трибосистемы с использованием нанотехнологий // Транспорт России: становление, развитие, перспективы: Материалы научно-практической конференции. – М.: МИИЕ. – 2009. – № 5. – С. VII-5-VII-11.
2. Композиционный антифрикционный органолокнистый пресс-материал для тяжело нагруженных узлов трения сложной конфигурации / В.И. Колесников, А.П. Сычев, А.В. Лапицкий, В.В. Бардушкин // Композиционные материалы в промышленности: Материалы двадцать восьмой Международной конференции и выставки. – Ялта–Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». – 2008. – С.461-462.
3. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе / В.И. Колесников, А.П. Сычев, В.В. Бардушкин и др. // Вестник Южного научного центра. – 2010. – № 1. – С.5-10.
4. Колесников В.И. Повышение износостойкости металлополимерных систем с использованием нанотехнологий // Современные проблемы механики сплошной среды: тезисы докл. XIV междунар. конф. – Ростов-на-Дону. – 2010. – С.49-50.
5. Пенкин Н.С., Пенкин А.Н., Сербин В.М. Основы трибологии и триботехники. – М.: Машиностроение, 2008. – 206 с.
6. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. – Минск: Физматлит, 2007. – 368 с.
7. Металлополимерные материалы и изделия / Ред. В.А. Белого. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
8. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
9. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
10. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия Пресс Лтд., 1995. – 142 с.
11. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Сырьевая база клеев и лакокрасочных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 4. – С.25-31.
12. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие / Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. // Ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
13. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
14. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. – М.: Химия, 1978. – 336 с.
15. Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров / Кочергин Ю.С., Аскадский А.А., Салазкин С.Н. и др. // Высокомол. соед. – Сер. А. – 1978. – Т.20. – № 4. – С.880-887.
16. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 296 с.

Поступила в редакцию 29.03.2013