

DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-3-65-73

УДК 678.01+678.021

ВЛИЯНИЕ ЭПОКСИДСОДЕРЖАЩИХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ-МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

А. Ю. ПОЛОЗ², Ю. Р. ЭБИЧ³, Р. М. ДОЛИНСКАЯ^{1*}, Н. Р. ПРОКОПЧУК¹¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь²ООО «Новые технологии», пл. Академика Стародубова, 1, 49050, г. Днепр, Украина³Украинский государственный химико-технологический университет, пр-т Гагарина, 8, 49005, г. Днепр, Украина

Снижение износа защитных эпоксидных покрытий при действии потока абразивных материалов является актуальным для горно-, газодобывающей и других отраслей промышленности. Одним из основных направлений решения этой проблемы является совершенствование структуры и свойств защитных износостойких эпоксидных покрытий деталей машин и механизмов вследствие применения высокотвердых по шкале Мооса наполнителей. Для улучшения технологических свойств наполненных композиций широко используются активные эпоксидсодержащие разбавители-модификаторы (РМ), способные также совместно с эпоксидной смолой участвовать в формировании структуры и свойств износостойких эпоксидных покрытий. Цель работы — изучение влияния эпоксидсодержащих разбавителей-модификаторов ведущих производителей на структуру и свойства износостойких эпоксидных композитов, ненаполненных и содержащих наполнители с высокой твердостью по шкале Мооса, в статических условиях и при контактно-динамическом нагружении.

Исследования провели с использованием методов золь-гель анализа, динамического индентирования, динамического газоабразивного износа, стандартных физико-механических испытаний. Межфазное взаимодействие эпоксидной матрицы, содержащей эпоксидную смолу ЭД-20 и РМ, и карбида кремния характеризовали: структурным параметром A с учетом значений тангенса угла механических потерь наполненных композитов; плотностью полимерной прослойки на границе раздела фаз. Проведена оценка влияния моно-, би- и трифункциональных эпоксидсодержащих РМ на свойства ненаполненных и наполненных карбидом кремния износостойких покрытий на основе промышленной смолы ЭД-20. Показано, что триглицидиловый эфир триметилолпропана CHS-Ероху RR 690 и диглицидиловый эфир диэтиленгликоля ДЭГ-1 в составе эпоксидной матрицы обеспечивают оптимальную дисперсную структуру, лучший комплекс физико-механических и вязкоупругих свойств, износостойкость. Установлено, что при технологической переработке эпоксидных композиций взаимодействие эпоксидной смолы ЭД-20 с наполнителями коррелирует с ее смачивающей способностью и растеканием по их поверхности. В присутствии эпоксидсодержащих РМ определяющим в процессах взаимодействия эпоксидной матрицы с наполнителями является вклад эпоксидной смолы ЭД-20. Выяснено влияние концентрации карбида кремния на структурные изменения композитов и показано, что при повышенном содержании наполнителя (>200 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20) происходит увеличение износа композитов вследствие уменьшения степени взаимодействия наполнителя с матрицей, которое не компенсируется возрастанием плотности полимерной прослойки на границе раздела фаз.

Ключевые слова: эпоксидные композиции, эпоксидсодержащие разбавители-модификаторы, смола ЭД-20, карбид кремния, структура, износостойкость.

*Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

INFLUENCE OF EPOXY-CONTAINING DILUENTS-MODIFIERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WEAR-RESISTANT EPOXY COMPOSITES

A. YU. POLOZ², YU. R. EBICH³, R. M. DOLINSKAYA¹⁺, N. R. PROKOPCHUK¹

¹Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus Company, University etc.

²LTD "New Technologies", Academician Starodubov Sq., 1, 49050, Dnepr, Ukraine

³Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Ave, 8, 49005, Dnepr, Ukraine

Reducing wear of protective epoxy coatings and compositions under the action of a flow of abrasive materials is relevant for mining, gas production and other industries. One of the main directions for solving this problem is to improve the structure and the properties of protective epoxy coatings, wear-resistant parts of machines and mechanisms due to the use of fillers highly hard on the Mohs scale. To improve the technological properties of the filled composites, active epoxy-containing diluents-modifiers (DM) are widely used, which, along with epoxy resin, are also able to participate in the formation of the structure and properties of wear-resistant epoxy materials. The purpose of this work is to establish the effect of epoxy-containing DM from leading manufacturers on the structure and properties of epoxy wear-resistant compositions (unfilled and filled with fillers with high hardness according to the Mohs scale) under static conditions and under the action of contact-dynamic loading. The research was carried out using the methods of sol-gel analysis, dynamic indentation, dynamic gas abrasive wear, standard physical and mechanical tests. The interfacial interaction of the epoxy matrix (ED-20 + DM) with silicon carbide was characterized by the structural parameter A, taking into account the values of the tangent of the angle of mechanical losses of the filled composites, the characteristic of the epoxy polymer at the phase interface — by the density of the polymer interlayer. The influence of mono-, bi- and trifunctional epoxy-containing DM on the properties of unfilled and filled with silicon carbide epoxy wear-resistant compositions based on industrial resin ED-20 was evaluated. It was shown that the most optimal dispersed structure, the best complex of physical and mechanical, viscoelastic properties, wear resistance provide in the epoxy matrix threeglycidyl ether of trimethylolpropane CHS-Epoxy RR 690 and diethylene glycol diglycidyl ether DEG-1. It was found that during the technological processing of epoxy compositions, the interaction of ED-20 epoxy resin with fillers corresponds to its ability to wet and spread over their surface. In the presence of epoxy-containing DM the contribution of ED-20 epoxy resin is decisive in the processes of interaction of the epoxy matrix with fillers. The effect of the concentration of silicon carbide on the structural changes in composites was clarified. It was shown that with an increased filler content (>200 parts by weight per 100 parts by weight ED-20), increase in the wear of composites occurs due to a decrease in the degree of interaction of the filler with epoxy matrix, which is not compensated by an increase in the density of the polymer layer at the interface.

Keywords: epoxy compositions, epoxy-containing diluents-modifiers, ED-20 resin, silicon carbide, structure, wear resistance.

Введение

Уменьшение износа поверхности рабочих органов технологического оборудования, изготовление и восстановление деталей с износостойкой поверхностью с использованием защитных эпоксидных композиций является актуальным для различных отраслей промышленности [1–3], транспорта, сельского хозяйства [4–5]. К одному из основных направлений решения этой проблемы относится совершенствование структуры и свойств износостойких эпоксидных покрытий, деталей машин и механизмов (гидроциклоны, трубопроводы, промышленные насосы и др.) вследствие применения высокотвердых по шкале Мооса наполнителей — карбидов кремния и бора, нитрида бора, электрокорунда, а также их сочетания с волокнистыми наполнителями [6]. Для улучшения технологических свойств наполненных композиций: уменьшения вязкости, улучшения смачивания и растекания смолы по поверхности наполнителей и суб-

стратов — широко используются активные эпоксидсодержащие разбавители-модификаторы (РМ) [7], способные также совместно с эпоксидной смолой участвовать в формировании структуры и свойств износостойких композиционных материалов. При этом целесообразно учитывать основные физико-химические характеристики РМ для целенаправленного их выбора при создании новых технологичных износостойких материалов [7]. Наряду с этим необходимо установить роль эпоксидсодержащих РМ различной природы и функциональности в процессах взаимодействия эпоксидной матрицы со специфическими наполнителями, формировании дисперсной структуры высоконаполненных композиций, влияния РМ на поведение компонентов в жестких условиях контактно-динамического нагружения и воздействия потока абразивных частиц. Эти вопросы недостаточно освещены в литературе, и их рассмотрению посвящено данное исследование.

Цель работы — изучение влияния эпоксидсодержащих разбавителей-модификаторов ведущих производителей на структуру и свойства износостойких эпоксидных композитов (ИЭК), ненаполненных и содержащих наполнители с высокой твердостью по шкале Мооса, в статических условиях и при контактно-динамическом нагружении.

Материалы и методы исследования

В качестве основы ИЭК использовали промышленную диановую смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587) с $M_n = 390$, содержанием эпоксидных групп 21,8 мас.%, динамической вязкостью 18 Па·с при 25 °С. В эпоксидную смолу вводили эпоксидсодержащие РМ ведущих производителей в количестве 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20: *CHS-Epoxy* («SPOLCHEMIE», Чехия), *EPDIL 750* («Air Products», США), ДЭГ-1 («НИИХИМПОЛИМЕР», Россия), характеристики которых представлены в [7]. Для осуществления основного процесса отверждения композиций по энергосберегающей технологии при 20 °С использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) («Уралхимпласт», Россия) с динамической вязкостью 90 мПа·с при 25 °С, аминным числом 205 мг КОН/г в количестве 10 мас. ч. Содержание вводимого отвердителя в соответствии с рекомендациями производителя увеличено на 10% относительно стехиометрического количества для формирования в композициях трехмерной сетки соответствующей густоты с учетом дополнительно вводимых эпоксидсодержащих РМ. В качестве высокотвердых по шкале Мооса наполнителей применяли карбид кремния *F1000* с размером частиц 5–7 мкм, карбид бора *F80* с размером частиц 160–190 мкм («Запорожский абразивный комбинат», Украина). Содержание карбида кремния составляло 20–300 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20.

Эпоксидные композиции готовили путем введения эпоксидной смолы ЭД-20, эпоксидсодержащего РМ и наполнителя (для наполненных композиций) в реактор периодического действия при температуре 60 °С. Компоненты механически перемешивали в течение 15 мин. Наполненные композиции оставляли при 20 °С на 24 ч для лучшего распределения наполнителя и возможного его взаимодействия с эпоксидной матрицей. ПЭПА вводили в наполненные и ненаполненные композиции при 20–25 °С и перемешивали в течение 5–7 мин.

Режим отверждения композиций для более полного участия активных групп композиций в формирующемся сетчатом полимере выбрали следующий: 20 °С×24 ч + 100 °С×3 ч.

Физико-механические свойства композиций определяли после их отверждения согласно действующим стандартам: прочность при сжатии — ГОСТ 4651, прочность при статическом изгибе — ГОСТ 4648, ударная вязкость по Шарпи — ГОСТ 4647, прочность при растяжении — ГОСТ 11262.

Формирование трехмерной структуры композиций характеризовали содержанием золь-фракции

S и значением коэффициента сшивания γ [8]. Содержание золь-фракции в образцах находили по изменению их массы, определяемой на аналитических весах, после экстрагирования ацетоном при кипячении в аппарате Сокслета в течение 6 ч. Коэффициент сшивания γ рассчитывали по формуле [8]:

$$\gamma = (1/S^{0.5} - 1) / 1 - S. \quad (1)$$

Взаимодействие эпоксидной смолы ЭД-20, эпоксидсодержащих РМ с поверхностью частиц наполнителей характеризовали количеством образующегося геля G после экстрагирования ацетоном [9]. 2 г композиции с соответствующим содержанием наполнителя помещали во взвешенный на аналитических весах «Adventurer™ Analytical» («ОНАУС», США) двухслойный мешочек из миткаля, каждый мешочек укладывали в отдельную широкогорлую колбу с притертой пробкой, заливали 75 мл ацетона и экстрагировали 24 ч при 20 °С. По окончании экстрагирования ацетон сливали, каждый мешочек промывали чистым ацетоном. После этого мешочки сушили под вытяжкой и окончательно в термостате при 60 °С доводили до постоянной массы. Высушенные мешочки взвешивали на аналитических весах и определяли содержание геля, мас.%, по формуле:

$$G = [(G_1 - G) / H] \times 100, \quad (2)$$

где G_1 , G , г — масса содержимого с мешочком после экстрагирования и масса мешочка соответственно; H , г — масса навески композиции до экстрагирования.

Степень взаимодействия полимер-наполнитель на межфазной границе характеризовали параметром A , значения которого находили по формуле [10]:

$$A = [1 / (1 - \varphi_n)] \cdot [\operatorname{tg} \delta_k / \operatorname{tg} \delta_m] - 1, \quad (3)$$

где φ_n — объемная доля наполнителя; $\operatorname{tg} \delta_k$, $\operatorname{tg} \delta_m$ — тангенс угла механических потерь наполненного полимера и полимерной матрицы соответственно.

Незначительная величина параметра A указывает на высокую степень взаимодействия между фазами наполненного полимера [10].

Для определения влияния карбида кремния на характеристики эпоксидного полимера на границе раздела фаз рассчитывали плотность полимерной прослойки ρ_n в наполненных композитах с использованием уравнения аддитивности для плотности дисперсно-наполненных композиций [10]:

$$\rho_n = [\rho_k - \rho_n \cdot \varphi_n] / \varphi_n. \quad (4)$$

$$\varphi_n = 1 - \varphi_p, \quad (5)$$

где ρ_k , ρ_n , ρ_p , г/см³ — плотность композита, наполнителя, полимерной прослойки в композите соответственно; φ_n , φ_p — объемная доля наполнителя, полимерной прослойки в композите соответственно.

Плотность полимерной прослойки ρ_n , которая учитывает и плотность межфазного слоя, является структурным параметром влияния наполнителя на характеристики полимера на границе раздела фаз [10].

Плотность композитов ρ_k определяли гидростатическим методом с использованием аналитических весов.

Свойства композиций в условиях контактно-динамического нагружения определяли при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ с использованием прибора «ИПМ-1К» [11], разработанного в Институте прикладной физики НАН Беларуси. В приборе реализуется метод динамического индентирования, то есть нанесение удара посредством жесткого индентора по испытываемому композиту в однократном импульсном режиме [11]. При импульсном нагружении композит проявляет вязкоупругие свойства, которые невозможно оценить при статическом воздействии. Кроме того, динамическое нагружение моделирует наиболее жесткие условия, которым может подвергаться композитное покрытие в процессе эксплуатации. Вязкоупругие свойства характеризовали с использованием моделей Максвелла и Кельвина-Фойгта.

Износостойкость образцов композитов с размерами $20 \times 15 \times 4$ мм оценивали в условиях жесткого газоабразивного износа потоком частиц песка 0,5–0,9 мм при скорости 76 м/с на центробежном ускорителе твердых частиц согласно ГОСТ 23.201 под разными углами атаки абразива: 15° , 30° , 45° , 60° и 90° .

Результаты и их обсуждение

Эпоксидные группы РМ являются реакционными центрами, которые вместе с эпоксидными группами смолы ЭД-20, основной матрицы композиций, реагируют с аминными группами отвердителя ПЭПА. При этом моноглицидиловые эфиры *CHS-Epoxy RR 330*, *CHS-Epoxy RR 430* могут только присоединяться к эпоксидной цепи, модифицируя ее. Диглицидиловые эфиры ДЭГ-1, *EPODIL 750* и

триглицидиловый эфир *CHS-Epoxy RR 690* вступают в реакции удлинения растущей цепи и ее сшивания. Триглицидиловый эфир за счет трех эпоксидных групп способен встраиваться в растущую цепь и обеспечивать одновременно ее сшивание с формированием более густой трехмерной сетки.

Действительно, как свидетельствуют данные золь-гель анализа (табл. 1), наименьшее содержание золь-фракции и, соответственно, наибольший коэффициент сшивания обеспечивает эпоксидным композитам именно триглицидиловый эфир *CHS-Epoxy RR 690*. Наименьший — *CHS-Epoxy RR 330*, который содержит длинную углеводородную цепь. Длинная (C_{12} – C_{14}) углеводородная цепь этого РМ обеспечивает улучшение смачивания и растекания композиций по высокопрочным поверхностям, выполняя функцию ПАВ, а в реакциях формирования трехмерной сетки РМ не принимает участие.

В соответствии со сформировавшейся трехмерной сеткой изменяются физико-механические свойства ИЭК и их износостойкость (табл. 1): наиболее густая трехмерная сетка в присутствии триглицидилового эфира *CHS-Epoxy RR 690* обеспечивает лучшие физико-механические свойства, износостойкость ИЭК на основе смолы ЭД-20. Следует отметить, что диглицидиловые эфиры ДЭГ-1 и *EPODIL 750*, имеющие близкое химическое строение, обеспечивают близкие параметры трехмерной сетки и, соответственно, физико-механические свойства, износостойкость ИЭК, несущественно уступающим по свойствам композитам с триглицидиловым эфиром *CHS-Epoxy RR 690*.

Сформировавшаяся трехмерная сетка эпоксидной матрицы в присутствии РМ влияет на соотношение энергий упругого и вязкого деформирования при динамической нагрузке (табл. 2). Более густая трехмерная сетка, сформированная в присутствии

Таблица 1 — Параметры шитой структуры, физико-механические свойства и износостойкость ненаполненных эпоксидных композиций с РМ

Table 1 — Parameters of the crosslinked structure, physical and mechanical properties and wear resistance of unfilled epoxy compositions with DM

Марка РМ	Содержание золь-фракции S , %	Коэффициент сшивания γ	Ударная вязкость α , кДж/м ²	Прочность при изгибе σ_b , МПа	Прочность при растяжении σ_r , МПа	Относительное удлинение при растяжении Δl , %	Прочность при сжатии σ_c , МПа	Износ $\Delta V \cdot 10^3$, см ³ при углах атаки абразива, градусы				
								15°	30°	45°	60°	90°
<i>CHS-Epoxy RR 330</i>	1,35	7,59	7,1	95	15,3	10,7	140	12,8	21,2	25,9	22,2	9,8
<i>CHS-Epoxy RR 430</i>	0,50	13,14	8,9	93	17,9	11,0	145	8,6	16,8	19,7	16,8	7,8
ДЭГ-1	0,28	17,9	14,3	92	20,3	13,6	156	7,0	15,4	17,8	11,9	6,1
<i>EPODIL 750</i>	0,28	17,9	14,0	91	21,8	13,0	155	7,2	14,9	18,8	11,6	6,0
<i>CHS-Epoxy RR 690</i>	0,19	21,94	16,8	87	23,1	13,5	163	6,4	14,8	16,2	10,3	6,0

триглицидилового эфира *CHS-Epoxy RR 690*, обеспечивает эпоксидным композитам больший динамический модуль, меньшие механические потери, большую энергию деформирования и ее упругую составляющую. В то же время энергия вязкого деформирования остается на достаточном уровне для обеспечения повышенной ударной вязкости и относительного удлинения при растяжении композитов 13,5%.

В присутствии моноглицидиловых эфиров увеличивается вклад энергии вязкого деформирования в свойства эпоксидных композитов за счет уменьшения энергии упругого деформирования, что приводит к уменьшению прочности при растяжении и сжатии. Относительное удлинение при растяжении композитов остается при этом на высоком уровне 10,7–11,0%.

Для наполненных композиций, наряду с формированием густосетчатой трехмерной сетки эпоксидной матрицы, возрастает роль физического и химического взаимодействия матрицы с поверхностью частиц наполнителя с образованием на границе раздела фаз полимерной прослойки определенной плотности ρ_n [10].

Степень взаимодействия наполнителя с эпоксидной матрицей зависит от природы наполнителя, размера и формы его частиц, других факторов [12–15] и может быть охарактеризована количеством образующегося геля эпоксидная матрица–наполнитель [9]. При этом влияние на этот процесс отдельных компонентов эпоксидной матрицы, смолы ЭД-20 и эпоксидсодержащих РМ определяется их химической природой, обеспечивающей протекание начальных стадий процесса — смачи-

вание и растекание по поверхности наполнителей. Эпоксидная смола ЭД-20 имеет практически одинаковую способность к смачиванию и растеканию по поверхности карбидов кремния и бора, обеспечивая углы смачивания 65° и 67° соответственно [7], что соответствует во всем концентрационном диапазоне наполнения от 20 мас. ч. до 300 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20 одинаковому количеству связанных ею наполнителей, которое изменяется от 6,5 мас.% для 20 мас. ч. наполнителя до 23,7 мас.% для 300 мас. ч. наполнителя. Иная зависимость наблюдается для эпоксидсодержащих РМ на примере ДЭГ-1 (рис. 1) [9]: при лучшем смачивании и растекании по поверхности карбида кремния *F1000*, по сравнению со смолой ЭД-20 (углы смачивания 47° и 65° соответственно [7]), содержание образующегося геля «ДЭГ-1–наполнитель» меньше. Так, при концентрации карбида кремния 20 мас. ч. количество образующегося геля составляет 3,6 мас.%. С увеличением концентрации карбида кремния *F1000* более 60 мас. ч. наблюдается рост содержания геля «ДЭГ-1–наполнитель», по сравнению со смолой ЭД-20 (рис. 1, кривая 1), вследствие того, что более подвижные молекулы РМ из-за отсутствия объемных заместителей более легко проникают в пространство между сближающимися частицами наполнителя и связывают их в большей мере, чем объемные молекулы смолы ЭД-20. Следует отметить, что при использовании комбинации компонентов эпоксидной матрицы (ЭД-20 + ДЭГ-1) в связывании наполнителя участвует главным образом смола ЭД-20, так как наблюдаются практически

Таблица 2 — Вязкоупругие свойства эпоксидных композиций с РМ
Table 2 — Viscoelastic properties of epoxy compositions with DM

Марка РМ	Динамический модуль упругости $M_d \cdot 10^{-10}$, Па	Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$	Энергия деформирования $E_d \cdot 10^3$, Дж	Энергия упругого деформирования $E_y \cdot 10^4$, Дж	Энергия вязкого деформирования $E_v \cdot 10^4$, Дж	Вязкость по модели Кельвина-Фойхта, Н·с	Вязкость по модели Максвелла, Н·с
<i>CHS-Epoxy RR 330</i>	1,25	0,111	1,064	4,138	6,502	5,23	502
<i>CHS-Epoxy RR 430</i>	1,29	0,110	1,066	4,184	6,476	5,54	517
ДЭГ-1	1,32	0,109	1,069	5,528	5,166	6,42	530
<i>EPODIL 750</i>	1,31	0,108	1,074	5,530	5,210	6,47	558
<i>CHS-Epoxy RR 690</i>	1,43	0,099	1,116	6,468	4,692	6,63	680

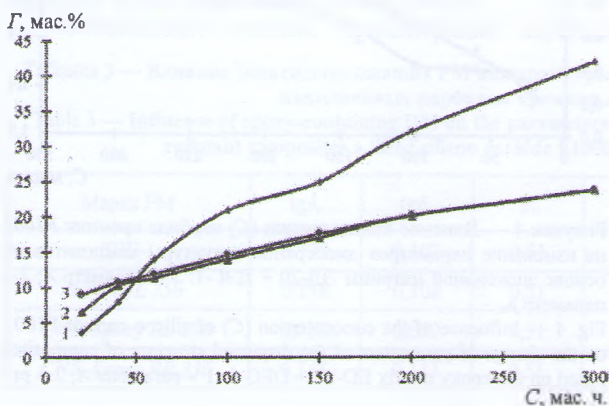


Рисунок 1 — Влияние концентрации (C) составляющих дисперсионной среды (эпоксидной матрицы) ИЭК на содержание их геля (Г) с карбидом кремния *F1000* при 20 °C: 1 – ДЭГ-1; 2 – ЭД-20; 3 – ЭД-20 + ДЭГ-1

Fig. 1 — Influence of the concentration (C) of the components of the dispersion environment (epoxy matrix) of wear-resistant epoxy compositions on the content of their gel (Г) with silicon carbide *F1000* at 20 °C: 1 – DEG-1; 2 – ED-20; 3 – ED-20 + DEG-1

одинаковые зависимости связывания наполнителя эпоксидной смолой ЭД-20 и ее комбинацией с ДЭГ-1 (рис. 1, кривые 2, 3). Аналогичные зависимости получили и при использовании в комбинации с эпоксидной смолой ЭД-20 других эпоксидсодержащих РМ. Следовательно, в процессах взаимодействия эпоксидной матрицы с наполнителем определяющим является вклад эпоксидной смолы ЭД-20.

В соответствии с отмеченными особенностями взаимодействия эпоксидной матрицы с наполнителем наблюдается практически одинаковое изменение основных физико-механических характеристик наполненных композитов для изученных эпоксидсодержащих РМ: трифункционального *CHS-Epoxy RR 690* и бифункциональных ДЭГ-1, *EPDIL 750* (рис. 2). В случае монофункционального РМ *CHS-Epoxy RR 330* характер зависимостей сохраняется, однако уровень физико-механических свойств композитов ниже почти на 30%, вероятно, вследствие невозможности дополнительного участия данного РМ в формировании вместе со смолой ЭД-20 их густосетчатой структуры полимера на границе раздела фаз с наполнителем.

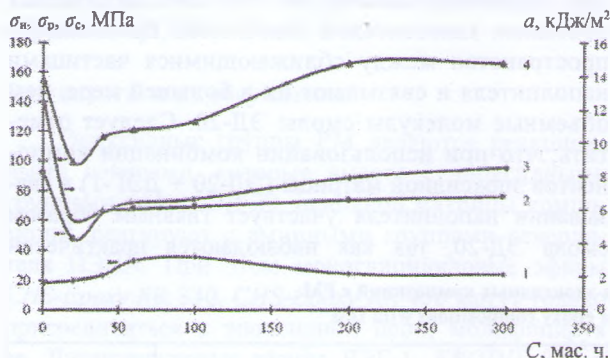


Рисунок 2 — Влияние концентрации (C) карбида кремния F1000 на физико-механические свойства ИЭК на основе смолы ЭД-20 с эпоксидсодержащим РМ ДЭГ: 1 — прочность при растяжении; 2 — прочность при статическом изгибе; 3 — ударная вязкость по Шарпи; 4 — прочность при сжатии

Fig. 2 — Influence of the concentration (C) of silicon carbide F1000 on physical and mechanical properties of wear-resistant epoxy composites based on ED-20 resin with epoxy-containing DM DEG-1: 1 — tensile strength; 2 — strength at static bending; 3 — Charpy impact strength; 4 — compressive strength

В условиях контактно-динамического воздействия существенно возрастает влияние концентрации наполнителя на комплекс динамических свойств композитов, благодаря взаимодействию трехмерной сетки матрицы на границе раздела фаз с наполнителем и образованию соответствующей полимерной прослойки, что находит свое отражение в изменении энергий упругой и вязкой составляющих общей энергии деформирования, а также их соотношения (рис. 3). Частицы наполнителя ответственны за протекание основных фаз деформирования: внедрение потока воздействующих частиц материала в защитный композит и их отскок от его поверхности. При увеличении концентрации карбида кремния F1000 наблюдается уменьшение соотношения

упругой и вязкой составляющих энергии деформирования α (рис. 3, кривая 2) композитов и увеличение их износа ΔV (рис. 3, кривая 1).

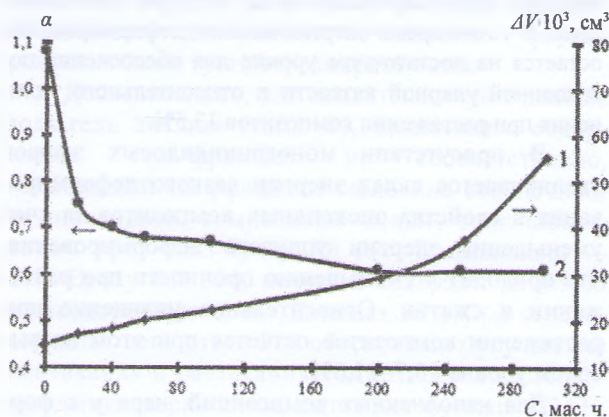


Рисунок 3 — Влияние концентрации (C) карбида кремния F1000 на максимальный износ ΔV (1) и соотношения составляющих энергии деформирования (упругой E_e и вязкой E_v) α (2) эпоксидных композитов, отвержденных ПЭПА

Fig. 3 — Influence of the concentration (C) of silicon carbide F1000 on the maximum wear ΔV (1) and the ratio of the components of the deformation energy (elastic E_e and viscous E_v) α (2) of epoxy composites cured with PEPA

Следует отметить, что при значительной концентрации наполнителя 200–300 мас. ч. соотношение α не изменяется, однако износ композитов увеличивается (рис. 3). Это объясняется изменением плотности полимерной прослойки на границе раздела фаз ρ_n и структурного параметра A взаимодействия полимер-наполнитель (рис. 4), вклад которых в структурные изменения и свойства композитов имеет антибатный характер: увеличение ρ_n имеет положительное влияние на рост упругой составляющей энергии деформирования, а увеличение параметра A свидетельствует об уменьшении степени взаимодействия полимера с карбидом кремния вследствие агрегации частиц наполнителя [10].

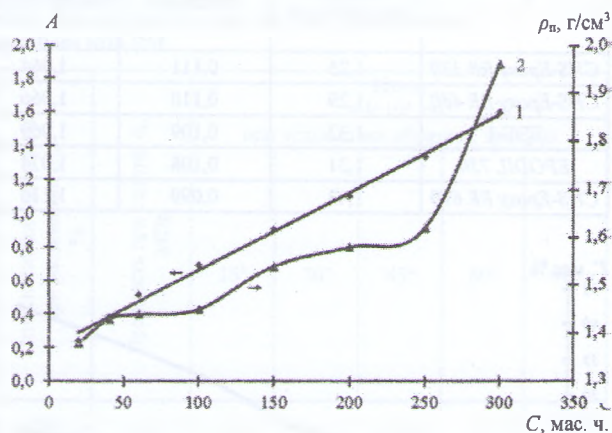


Рисунок 4 — Влияние концентрации (C) карбида кремния F1000 на изменение параметров дисперсной структуры композитов на основе эпоксидной матрицы ЭД-20 + ДЭГ-1: 1 — параметр A; 2 — параметр ρ_n

Fig. 4 — Influence of the concentration (C) of silicon carbide F1000 on the change of parameters of the dispersed structure of composites based on the epoxy matrix ED-20 + DEG-1: 1 — parameter A; 2 — parameter ρ_n

При этом вклад параметра A в структурные изменения композитов превалирует над вкладом плотности полимерной прослойки на границе раздела фаз ρ_n , что связано, по-видимому, с уменьшением количества эпоксидной матрицы, участвующей во взаимодействии с наполнителем при увеличенных его концентрациях [10].

Отмеченная невысокая эффективность вклада монофункционального эпоксидсодержащего РМ *CHS-Epoxy RR 330* в формирование физико-механических, вязкоупругих свойств, износостойкости наполненных композитов обусловлена его существенно меньшим влиянием на формирование дисперсной структуры, плотности образующейся полимерной прослойки на границе раздела фаз ρ_n , по сравнению ДЭГ-1 и *CHS-Epoxy RR 690* (табл. 3).

Таким образом, только обеспечение сочетания эффективного влияния эпоксидной матрицы на формирование уплотненной структуры полимерной прослойки на границе раздела фаз и степени взаимодействия с наполнителем способствует достижению оптимального комплекса физико-механических и вязкоупругих свойств, а также высокой износостойкости эпоксидных композитов.

Выводы

Проведена оценка влияния моно-, би- и трифункциональных эпоксидсодержащих РМ на свойства ненаполненных и наполненных карбидом кремния ИЭК на основе промышленной смолы ЭД-20. Показано, что оптимальную дисперсную и сетчатую структуру, лучший комплекс физико-механических и вязкоупругих свойств, а также повышенную износостойкость обеспечивают в составе эпоксидной матрицы эпоксидсодержащие РМ: триглицидиловый эфир триметилпропана *CHS-Epoxy RR 690* и диглицидиловый эфир диэтиленгликоля ДЭГ-1.

Установлено, что при технологической переработке эпоксидных композиций взаимодействие эпоксидной смолы ЭД-20 с высокотвердыми по шкале Мооса наполнителями соответствует ее способности смачивания и растекания по их поверхности. Для эпоксидсодержащих РМ такое соответствие не соблюдается и определяющим в процессах взаимодействия эпоксидной матрицы с наполнителями является вклад эпоксидной смолы ЭД-20.

Установлено влияние концентрации карбида

кремния на структурные изменения композитов, обуславливающие их вязкоупругие свойства и износостойкость. Показано, что при повышенном содержании наполнителя, более 200 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20, происходит заметное увеличение износа композитов вследствие уменьшения степени взаимодействия наполнителя с эпоксидной матрицей, которое не компенсируется возрастанием плотности полимерной прослойки на границе раздела фаз.

Показано, что существенно меньшее влияние монофункционального эпоксидсодержащего РМ *CHS-Epoxy RR 330* на формирование плотности образующейся полимерной прослойки эпоксидной матрицы на границе раздела фаз с карбидом кремния *F1000*, по сравнению с би- и трифункциональным эпоксидсодержащими РМ, приводит к ухудшению вязкоупругих свойств и износостойкости высоконаполненных эпоксидных композитов.

Наилучший комплекс физико-механических, вязкоупругих свойств и износостойкости высоконаполненных композитов на основе смолы ЭД-20 достигается только при формировании сшитой уплотненной структуры полимерной прослойки на границе раздела фаз с максимальной степенью взаимодействия эпоксидной матрицы и наполнителя.

Обозначения

G , мас.% — содержание геля эпоксидная матрица-наполнитель; ДЭГ-1 — диглицидиловый эфир диэтиленгликоля; ИЭК — износостойкие эпоксидные композиты; ПЭПА — полиэтиленполиамин; РМ — эпоксидсодержащий разбавитель-модификатор; ЭД-20 — эпоксидная диановая смола; эпоксидная матрица — смола ЭД-20 + эпоксидсодержащий РМ; A — параметр взаимодействия полимер-наполнитель на межфазной границе; a , кДж/м² — ударная вязкость по Шарпи; *CHS-Epoxy RR 330* — алкилглицидиловый эфир C_{12} – C_{14} ; *CHS-Epoxy RR 430* — алкилглицидиловый эфир C_8 – C_{10} ; *CHS-Epoxy RR 690* — триглицидиловый эфир триметилпропана; E_b , Дж — энергия вязкого деформирования; E_d , Дж — энергия деформирования; E_y , Дж — энергия упругого деформирования; *EPODIL 750* — диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола; G , г — масса мешочка; G_1 , г — масса геля с мешочком; H , г — масса навески композиции до экстрагирования; M_d , Па — динамический модуль упругости; S , мас.% —

Таблица 3 — Влияние эпоксидсодержащих РМ на параметры дисперсной структуры (A , ρ_n) и максимальный износ (ΔV) ИЭК, наполненных карбидом кремния *F1000* (300 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20)

Table 3 — Influence of epoxy-containing DM on the parameters of the dispersed structure (A , ρ_n) and maximum wear (ΔV) of wear-resistant composites a filled silicon carbide *F1000* (300 parts by weight per 100 parts by weight ED-20)

Марка РМ	$tg\delta_k$	$tg\delta_u$	φ_n	A	ρ_k , г/см ³	ρ_n , г/см ³	φ_n	ρ_n , г/см ³	$\Delta V \cdot 10^3$, см ³
ДЭГ-1	0,139	0,109	0,51	1,60	2,390	2,80	0,49	1,96	55,2
<i>EPODIL 750</i>	0,138	0,108	0,51	1,61	2,385	2,80	0,49	1,95	56,0
<i>CHS-Epoxy RR 690</i>	0,126	0,099	0,51	1,59	2,395	2,80	0,49	1,97	53,1
<i>CHS-Epoxy RR 330</i>	0,145	0,111	0,51	1,66	2,263	2,80	0,49	1,70	74,4

содержание золь фракции; $\operatorname{tg} \delta_k$ — тангенс угла механических потерь наполненного полимера; $\operatorname{tg} \delta_m$ — тангенс угла механических потерь полимерной матрицы; α — отношение упругой и вязкой составляющих энергии деформирования, безразмерная величина; γ — коэффициент сшивания ненаполненной эпоксидной матрицы; Δl , % — относительная деформация при растяжении; ΔV , см^3 — газоабразивный износ композиций; ρ_k , г/см^3 — плотность наполненного композита; ρ_n , г/см^3 — плотность наполнителя; ρ_p , г/см^3 — плотность полимерной прослойки на границе раздела фаз; σ_n , МПа — прочность при статическом изгибе; σ_p , МПа — прочность при растяжении; σ_c , МПа — прочность при сжатии; φ_n — объемная доля наполнителя; φ_p — объемная доля полимерной прослойки.

Литература

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / ed. by H. F. Mark. USA : John Wiley & sons, 2002. 3005 p.
2. Дербышев А. С. Перспективы применения специальных композитов в химическом машиностроении // Композитный мир. 2010. № 4 (31). С. 24–25.
3. Ерофеева А. А. Модифицированные эпоксидные композиты с применением местных заполнителей для транспортных сооружений // Транспортные сооружения. 2019. Т. 6, № 4. doi: 10.15862/18SATS419
4. Михальченко А. М., Купресенко А. И., Филин Ю. И. Практическое применение эпоксидно-песчаных композитов для повышения ресурса и стойкости к абразивному изнашиванию восстановленных штамповарных лемехов // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 5. С. 36–41.
5. Михальченко А. М., Фесков С. А., Осипов А. А., Кононенко А. С. Влияние эпоксидно-песчаных покрытий различных составов на процесс изнашивания, специфику износа и ресурс плужных лемехов // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 1. С. 45–48.
6. Ягер М., Готье К. Абразивный износ – неразрешимая проблема? // Композитный мир. 2010. № 2 (29). С. 6–15.
7. Полоз А. Ю., Эбич Ю. Р., Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Оценка эффективности эпоксидсодержащих разбавителей-модификаторов для эпоксидных композиций // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 1. С. 33–40. doi: 10.32864/polymmattech-2021-7-1-33-40
8. Poloz A. Yu., Prokopchuk N. R., Dolinskaya R. M., Ebich Yu. R. The influence of polyamines on the properties of epoxy composites // Питання хімії та хімічної технології. 2019. № 5 (126). С. 118–125. doi: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-118-125
9. Полоз О. Ю., Эбич Ю. Р. Взаємодія компонентів високонаповнених епоксидних композицій холодного тверднення з карбідом кремнію при формуванні їх дисперсної структури // Вопросы химии и химической технологии. 2017. Т. 3 (112). С. 53–57.
10. Полоз О. Ю., Штомпель В. І., Бурмістров К. С., Ебич Ю. Р. Особливості міжфазної взаємодії в епоксидних композиціях, наповнених силіцій карбідом // Питання хімії та хімічної технології. 2020. № 1 (128). С. 39–46. doi: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-39-46
11. Крень А. П., Рудницкий В. А., Дейкун И. Г. Определение вязкоупругих параметров методом динамического индентирования с использованием нелинейной модели деформирования // Каучук и резина. 2004. № 6. С. 19–23.
12. Данченко Ю. М., Попов Ю. В., Барабаш О. С. Вплив кислотно-основних властивостей поверхні полімінеральних наповнювачів на структуру та характеристики епоксидних композитів // Вопросы химии и химической технологии. 2016. № 3 (107). С. 53–60.
13. Михальченко А. М., Кононенко А. С., Тюрева А. А., Козарез И. В. Влияние концентрации компонентов и дисперсности частиц наполнителя эпоксидно-песчаного композита на твердость и ее взаимосвязь с абразивной износостойкостью // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 6. С. 16–20.
14. Muslim N., Hamzah A., Alkamaz A. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET), 2018, vol. 9, is. 8, pp. 669–677.
15. Данченко Ю. М. Регулирование свободной поверхностной энергии эпоксидных полимерных материалов с использованием минеральных наполнителей // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3, № 2. С. 56–63. doi: 10.32864/polymmattech-2017-3-2-56-63

References

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Ed. by H. F. Mark. USA : John Wiley & sons, 2002. 3005 p.
2. Derbyshev A. S. Perspektivy primeneniya spetsial'nykh kompozitov v khimicheskom mashinostroyenii [Prospects for the use of special composites in chemical engineering]. *Kompozitnyy mir* [Composite world], 2010, no. 4 (31), pp. 24–25.
3. Erofeeva A. A. Modifitsirovannyye epoksidnye kompozity s primeneniem mestnykh zapolniteley dlya transportnykh sooruzheniy [Modified epoxy composites using local aggregates for transport structures]. *Transportnyye sooruzheniya* [Russian journal of transport engineering], 2019, vol. 6, no. 4. doi: 10.15862/18SATS419
4. Mikhail'chenkov A. M., Kupresenko A. I., Filin Yu. I. Prakticheskoe primeneniye epoksidno-peschanykh kompozitov dlya povysheniya resursa i stoykosti k abrazivnomu iznashivaniyu vostanovlennykh shtampovarnykh lemekhov [Practical application of epoxy-sand composites for increasing of resource and resistance to abrasive wear of reconditioned stamped-welded shares]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2018, no. 5, pp. 36–41.
5. Mikhail'chenkov A. M., Fes'kov S. A., Osipov A. A., Kononenko A. S. Vliyaniye epoksidno-peschanykh pokrytiy razlichnykh sostavov na protsess iznashivaniya, spetsifiku iznosa i resurs pluzhnykh lemekhov [Influence of epoxy-sand coatings of various compositions on the wear process, the specificity of wear and the resource of plow shares]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2020, no. 1, pp. 45–48.
6. Yager M., Got'e K. Abrzivnyy iznos – nerazreshimaya problema? [Abrasive wear – an unsolvable problem?]. *Kompozitnyy mir* [Composite world], 2010, no. 2 (29), pp. 6–15.
7. Poloz A. Yu., Ebich Yu. R., Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Otsenka effektivnosti epoksidoderzhashchikh razbaviteley-modifikatorov dlya epoksidnykh kompozitsiy [Evaluation of the effectiveness of epoxy-containing diluents-modifiers for epoxy compositions]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2021, vol. 7, no. 1, pp. 33–40. doi: 10.32864/polymmattech-2021-7-1-33-40
8. Poloz A. Yu., Prokopchuk N. R., Dolinskaya R. M., Ebich Yu. R. The influence of polyamines on the properties of epoxy composites. *Pitannya khimii ta khimichnoi tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2019, no. 5 (126), pp. 118–125. doi: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-118-125
9. Poloz O. Yu., Ebich Yu. R. Vzaemodiya komponentiv visokonapovnenikh epoksidnykh kompozitsiy kholodnogo tverdnennya z karbidom kremniyu pri formuvanni ikh dispersnoi strukturi [Interaction of components of highly filled epoxy compositions of cold hardening with silicon carbide at formation of their dispersed structure]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2017, vol. 3 (112), pp. 53–57.
10. Poloz O. Yu., Shtompel' V. I., Burmistrov K. S., Ebich Yu. R. Osoblivosti mizhfaznoi vzaemodii v epoksidnykh kompozitakh, napovnenikh silitsiy karbidom [Features of interfacial interaction in epoxy composites filled with silicon carbide]. *Pitannya khimii ta khimichnoi tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2020, no. 1 (128), pp. 39–46. doi: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-39-46
11. Kren' A. P., Rudnitskiy V. A., Deykun I. G. Opredeleniye vyzkouprugikh para-metrov metodom dinamicheskogo indentirovaniya s ispol'zovaniem nelineynoy modeli deformirovaniya [Determination of viscoelastic parameters by the dynamic inden-

- tation method using a nonlinear deformation model]. *Kauchuk i rezina* [Caoutchouc and Rubber], 2004, no. 6, pp. 19–23.
12. Danchenko Yu. M., Popov Yu. V., Barabash O. S. Vpliv kislотно-osновnikh vlastivostey poverkhni polimineral'nikh napolnyuvachiv na strukturu ta kharakteristiki epoksikompozitiv [Influence of acid-base surface properties of polymineral fillers on the structure and characteristics of epoxy composites]. *Vo-prosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2016, no. 3 (107), pp. 53–60.
13. Mikhail'chenkov A. M., Kononenko A. S., Tyureva A. A., Kozarez I. V. Vliyanie kontsentratsii komponentov i dispersnosti chastits napolnitelya epoksidno-peschanogo kompozita na tverdosť i ee vzaimosvyaz' s abrazivnoy iznosostoykost'yu [Influence of the concentration of components and the dispersion of particles of an epoxy-sand composite filler on hardness and its relationship with abrasive wear resistance]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2020, no. 6, pp. 16–20.
14. Muslim N., Hamzah A., Alkamaz A. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, 2018, vol. 9, is. 8, pp. 669–677.
15. Danchenko Yu. M. Regulirovanie svobodnoy poverkhnostnoy energii epoksidnykh polimernykh materialov s ispol'zovaniem mineral'nykh napolniteley [Regulation of free surface energy of epoxy polymer materials using mineral fillers]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2017, vol. 3, no. 2, pp. 56–63. doi: 10.32864/polymmattech-2017-3-2-56-63

Поступила в редакцию 22.07.2021

© А. Ю. Полоз, Ю. Р. Эбич, Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук, 2021