

Исследование физически модифицированных антифрикционно-износостойких композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе машиностроительного назначения

Research of physically modified antifriction-wear-resistant composite polymer materials and coatings on their basis for machine-building purpose

*С.С. НЕГМАТОВ, Н.С. АБЕД, К.С. НЕГМАТОВА, Т.С. ХАЛИМЖОНОВ,
М.М. САДИКОВА, М.М. МАТШАРИПОВА, Т.У. УЛМАСОВ,
Ш.А. БОЗОРБОЕВ, О.Х. АБДУЛЛАЕВ, З.У. МАХАМАДЖАНОВ*

*S.S. NEGMATOV, N.S. ABED, K.S. NEGMATOVA, T.S. HALIMJONOV,
M.M. SADIKOVA, M.M. MATSHARIPOVA, T.U. ULMASOV,
SH.A. BOZORBOEV, O. KH. ABDULLAEV, Z.U. MAHAMAJANOV*

Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт»

Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова

State Unitary Enterprise "Fan va tarakkiyot" of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov

s.s.negmatov@mail.ru

В статье приведены результаты исследований триботехнических свойств композиционных термореактивных полимерных материалов на основе эпоксидного компаунда и обработанных ультразвуком олигомерных наполнителей, работающих в условиях контактного взаимодействия с волокнистой массой на примере хлопка-сырца.

Выявлены закономерности изменения триботехнических свойств (коэффициент трения, интенсивность изнашивания) композиционных термореактивных эпоксидных полимерных материалов при контактном взаимодействии с хлопком-сырцом от наполнения органоминеральными наполнителями и обработки ультразвуком. Были изучены температура и величина заряда электростатического электричества, возникающие в зоне трения трущихся пар полимер-хлопок и композит-хлопок от типа и содержания органоминеральных наполнителей.

Ключевые слова: композиция, термореактивный полимер, эпоксидный олигомер, пластификато-дибутилфтолат, отвердитель-полиэтилен, полиамин, органоминеральные наполнители, адгезия, прочность на разрыв, прочность на удар и микротвердость, физико-механические свойства

The article presents the results of studies of the tribotechnical properties of composite thermosetting polymeric materials based on an epoxy compound and ultrasonicated oligomeric fillers operating under conditions of contact interaction with a pulp using the example of raw cotton.

Regularities of changes in tribotechnical properties (coefficient of friction, intensity of wear) of composite thermosetting epoxy polymeric materials associated with their filling with organomineral fillers and ultrasonic treatment, in contact with raw cotton have been revealed. The temperature and the magnitude of the electrostatic charge arising in the friction zone of rubbing polymer-cotton and composite-cotton pairs on the type and content of organic-mineral fillers were studied.

Keywords: composition, thermosetting polymer, epoxy oligomer, plasticizer-dibutyl phtolate, hardener-polyethylene, polyamine, organic-mineral fillers, adhesion, tensile strength, impact strength and microhardness, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-28-32

Введение

Повышению работоспособности и эффективности машин и механизмов, в частности, применяемых для первичной переработки хлопка-сырца в хлопкоочистительных промышленных производствах Узбекистана, уделяется большое внимание. Этому можно достичь путем разработки и изготовления деталей их рабочих органов, покрытыми антифрикционно-износостойкими композиционными полимерными материалами, так как надежность и долговечность машин и механизмов неразрывно связана с износостойкостью деталей и элементов конструкций, что ведет к повышению требований к износостойкости [1–2].

Для повышения износостойкости, и, соответственно, долговечности деталей машин и механизмов необходимо создавать полимерные композиционные материалы для поверхности деталей, обладающие высокими физико-механическими и антифрикционно-износостойкими свойствами [7–11].

Однако известные композиционные полимерные материалы или недостаточно технологичны, или обладают недостаточным комплексом физико-механических, антифрикционно-износостойких и эксплуатационных свойств [9–13], что ограничивает возможность их практического применения в машинах и механизмах для хлопкоочистительной промышленности. Ассортимент и объем производства композиционных полимерных материалов весьма ограничены. Решению этих проблем и посвящена настоящая работа.

Целью исследования является разработка эффективных составов и технологии получения модифицированных композиционных термореактивных полимерных материалов и покрытий на их основе машиностроительного назначения с высокими антифрикционно-износостойкими свойствами.

Объект и методика исследований

Объектами исследования являются полимерные матрицы – эпоксидная смола ЭД-16 и ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), олигомеры, отвер-

датель – полиэтиленполиамин – ПЭПА (СТУ-49-2529-69 и ТУ-6-02-594), пластификаторы – дибутилфталат – ДБФ (ГОСТ 6726-66), синтетический каучук СКН-40 и полиамид Л-20, наполнители – графит кристаллический (ГОСТ 44404), тальк (ГОСТ 878-52), стекловолокно (ТУ-11-191), кварцевый песок (ГОСТ 8424-72), каолин (Ангренского месторождения ГОСТ 6138), асбест хризотил (ТУ 38-11438-71), алюминиевая пудра (ПАК ГОСТ 5494-11), цемент, фторопласт – 4Д, железный порошок (ПМЖ-33 ГОСТ 9849) и фосфогипс – отходы Алмалыкского фосфорного завода. Дисперсность наполнителей варьировалась в пределах 3–5 мкм [14–18].

Для изучения триботехнических свойств композиционных полимерных материалов и покрытий в качестве контртела использовали хлопок-сырец разновидности С-6521 влажностью 8,0–35,0% и засоренностью 1,0–3,0%.

При выполнении данной работы комплекс антифрикционно-износостойких свойств композиционных термореактивных полимерных материалов и покрытий из них при взаимодействии с хлопком-сырцом был изучен на дисковом трибометре (ГОСТ 23.223-85), а микроструктура образцов самих композиционных материалов изучена с помощью микроскопа ЭМВ-100 БР [7, 14].

Результаты исследования их обсуждение

Рассмотрим результаты исследования влияния модификации органоминеральными наполнителями и ультразвуковой обработкой на антифрикционно-износостойкие свойства композиционных термореактивных полимерных материалов и покрытий на их основе.

Из результатов [7, 16–18] ранее проведенных нами исследований известно, что модификацией термореактивных эпоксидных полимеров путем введения в их состав органоминеральных наполнителей с одновременной ультразвуковой обработкой можно существенно повысить их физико-механические свойства. При этом показано, что эффективность воздействия ультразвука зависит не только от мощности и времени обработки композиции, а также от вида и содержания наполнителя.

В связи с этим для исследования триботехнических свойств (коэффициент трения и изнашивание) модифицированных композиционных термореактивных полимеров нами был принят следующий технологический режим ультразвуковой обработки: мощность ультразвука – 90 Вт, продолжительность обработки композиции – 25–35 минут в зависимости от вида и содержания наполнителя.

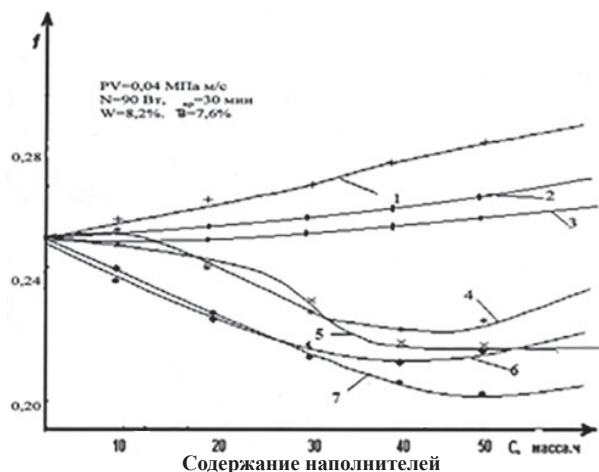
Нами было исследовано влияние различной природы, вида и содержания органоминеральных наполнителей на триботехнические свойства композиционных термореактивных эпоксидных материалов. Результаты приведены на рис. 1–5.

Как видно из рис. 1а, при введении органоминеральных наполнителей (кроме стекловолокна, волластонита, хлопкового линта) в эпоксидный полимерный материал, обработанный ультразвуком мощностью 90 Вт с продолжительностью времени обработки 30 минут, в зависимости от содержания органоминеральных наполнителей наблюдается экстремальный характер, и коэффициент трения проходит через минимум. При введении стекловолокна, волластонита и хлопкового линта коэффициент трения увеличивается. Из результатов эксперимента видно, что наименьший коэффициент трения наблюдается у композиций, наполненных графитом, фосфогипсом, тальком и каолином в пределах 40 и 50 масс. ч., при этом значения коэффициента трения – 0,205, 0,218, 0,222 и 0,237 соответственно. Снижение коэффициента трения у покрытий, наполненных графитом и каолином, связано с их пластичной структурой, наполненных фосфогипсом и тальком – с их мелкодисперсностью. Также снижение коэффициента трения связано со сравнительно низкой величиной установившейся температуры в контактной зоне, повышенной теплопроводностью, уменьшенными удельным поверхностным сопротивлением и электризуемостью. Рост коэффициента трения при дальнейшем повышении концентрации наполнителей, особенно графитовых, связан с увеличением шероховатости поверхности покрытий за счет агрегации наполнителя и ухудшения прочностных свойств покрытий.

Для сравнения результатов исследований по коэффициенту трения композиционных эпоксидных материалов до и после ультразвуковой обработки нами приведены и результаты исследования без ультразвуковой обработки (рис. 1б). Как видно из кривых рисунка 1б, у композиционных эпоксидных полимерных материалов,

наполненных графитом и фосфогипсом в пределах 10–30 масс.ч., коэффициент трения несколько снижается. При дальнейшем увеличении их содержания коэффициент трения повышается. А у композиций, наполненных стекловолокном, волластонитом, хлопковым линтом, каолином и тальком, с увеличением их содержания коэффициент трения значительно повышается. Отсюда видно, что разработанные нами модифицированные композиционные термореактивные эпоксидные материалы, обработанные ультразвуком, имеют коэффициент трения в 2–2,5 раза ниже, чем у необработанных композиций.

Коэффициент трения, f



Коэффициент трения, f

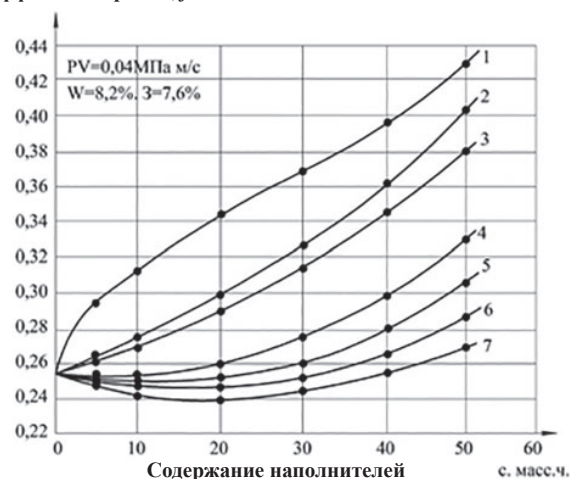


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения композиционных эпоксидных материалов с хлопком-сырцом от содержания органоминеральных наполнителей, обработанных (а) и не обработанных (б) ультразвуком. 1 – стекловолокно; 2 – волластонит; 3 – хлопковый линт; 4 – каолин; 5 – тальк; 6 – фосфогипс; 7 – графит

Аналогичный характер изменения коэффициента трения наблюдался и при введении металлических наполнителей и их окислов в эпоксидную композицию. При этом с увеличением содержания металлических наполнителей в составе эпоксидных композиций также наблюдается экстремальный характер зависимости, и коэффициент трения проходит через минимум.

Далее рассмотрим изнашивание композиционных полимерных материалов. Как известно [11], в большинстве случаев при введении наполнителей с высокими тепло- и электрофизическими свойствами интенсивность изнашивания композитов снижается за счет снижения температуры в зоне трения и плотности трибозаряда $T_{тр}$ и q_s .

Рассмотрим влияние содержания органоминеральных наполнителей на изнашивание композиционных эпоксидных полимерных материалов до и после их ультразвуковой обработки при трении с хлопком-сырцом.

На рис. 2 приведены результаты проведенных нами исследований зависимости интенсивности изнашивания композиционных термореактивных эпоксидных материалов от содержания органоминеральных наполнителей до и после их ультразвуковой обработки. С увеличением содержания органоминеральных наполнителей

в случае обработки ультразвуком наблюдается экстремальный характер интенсивности изнашивания, проходя через минимум (рис. 2а).

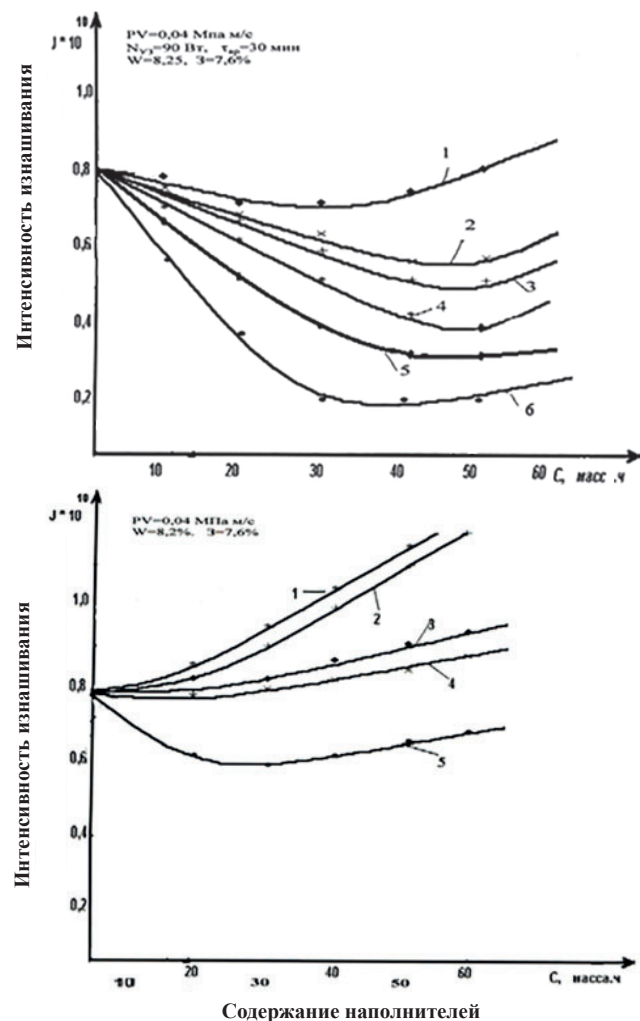


Рис. 2. Зависимость интенсивности изнашивания композиционных материалов от содержания органоминеральных наполнителей, обработанных (а) и не обработанных (б) ультразвуком. 1 – графит; 2 – сажа; 3 – тальк; 4 – каолин; 5 – стекловолокно.

С увеличением содержания большинства органоминеральных наполнителей интенсивность изнашивания композиционных термоактивных эпоксидных материалов и покрытий из них сначала снижается, затем, пройдя через минимум, увеличивается. Причем положение минимума и его величина зависят от вида наполнителей.

Следовательно, введение сажи, талька, каолина, фосфогипса и стекловолокна вызывает значительное снижение интенсивности изнашивания покрытий, что хорошо коррелирует с изменением коэффициента трения. Нужно отметить, что стекловолокно резко снижает интенсивность изнашивания, что необходимо будет иметь в виду при разработке износостойких материалов.

При этом наименьшие значения изнашивания наблюдаются при 30–50 масс. ч. в зависимости от вида наполнителя и имеют следующий порядок: стекловолокно < фосфогипс < каолин < тальк < сажа.

Для сравнения на рис. 2б приведены результаты исследования изнашивания композиционных термоактивных эпоксидных полимерных материалов без ультразвуковой обработки.

Как видно из рис. 2б, с увеличением концентрации графита, сажи, талька и каолина интенсивность изнашивания монотонно растет. У композиций, наполненных фосфогипсом и стекловолокном, интенсивность изнашивания сначала снижается, а после 30 масс.ч. постепенно увеличивается. Таким образом, сравнивая результаты исследований рис. 2а и 2б, можно отметить, что эпоксидные композиции, обработанные ультразвуком, почти в 2 раза меньше изнашиваются. При этом износ почти у всех эпоксидных композиций коррелируется с их коэффициентом трения при взаимодействии с хлопком-сырцом.

Ниже рассмотрим результаты, полученные нами при введении металлических наполнителей – железного и медного порошка и их окислов при обработке ультразвуком (рис. 3).

Как видно из рис. 3а, с увеличением содержания металлических наполнителей (порошок железа, меди и их окислов) интенсивность изнашивания композиционных полимерных материалов изменяется экстремально, проходя также через минимум. При этом наблюдается наименьший износ для окислов при 100–150 масс. ч., а для медного и железного порошка – 200–250 масс. ч. При дальнейшем повышении их концентрации изнашиваемость трения композиционных термоактивных эпоксидных полимерных материалов с хлопком-сырцом увеличивается.

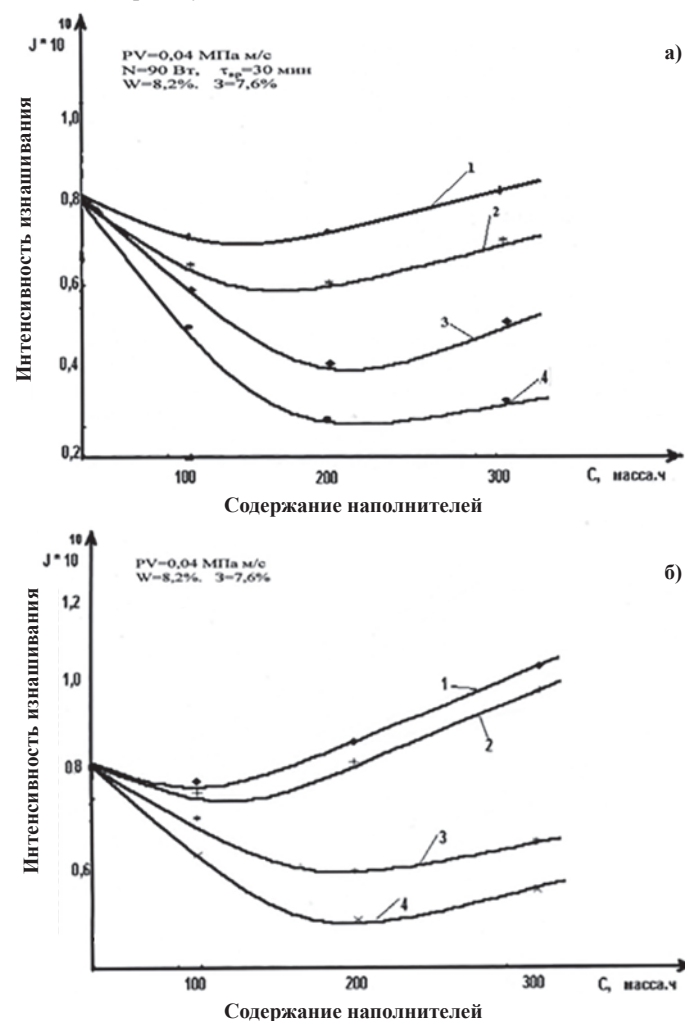


Рис. 3. Зависимость интенсивности изнашивания композиционных эпоксидных материалов от содержания органоминеральных наполнителей, обработанных (а) и не обработанных (б) ультразвуком. 1 – окись железа; 2 – окись меди; 3 – медный порошок; 4 – железный порошок.

На рис. 3б приведена зависимость интенсивности изнашивания композиционных эпоксидных материалов без ультразвуковой обработки при контактом трении с хлопком-сырцом с влажностью 8,2% и засоренностью 7,6% при $PV = 0,04$ МПа м/с. Как видно из кривых рисунка, интенсивность изнашивания с увеличением содержания окиси железа и окиси меди незначительно снижается (при содержании 50–100 масс. ч.), а с дальнейшим увеличением их содержания резко увеличивается. У композиционных термоактивных эпоксидных материалов, модифицированных медным и железным порошком, наименьшая интенсивность изнашивания $0,5 \cdot 10^{-10}$ и $0,6 \cdot 10^{-10}$ наблюдается при содержании обоих наполнителей 200 масс.ч.

Из рис. 2 и 3 видно, что снижение интенсивности изнашивания с увеличением содержания железного и медного порошка и их окислов связано, главным образом, с улучшением физико-механических свойств композиций.

Как видно из результатов исследований, наименьшая степень изнашивания наблюдается при введении фосфогипса, стекловолокна, медного порошка и железного порошка ввиду их активности при взаимодействии с полимером.

Сравнительный анализ интенсивности изнашивания наполненных эпоксидных композиций без обработки ультразвуком и с ультразвуковой обработкой (рис. 2–3) показали, что при трении покры-

тий с хлопком интенсивность изнашивания у обработанных ультразвуком снижается в 1,5–2,0 раза по сравнению с необработанными за счет улучшения условий смешивания, взаимодействия, равномерности распределения наполнителя, способствующих повышению физико-механических и триботехнических свойств эпоксидных покрытий.

Следовательно, на износостойкость наполненных эпоксидных композитов существенно влияют вид, содержание наполнителей и их ультразвуковая обработка. В большинстве случаев при введении наполнителей с высокими тепло- и электропроводностью интенсивность изнашивания уменьшается, что связано с улучшением физико-механических свойств композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе, условий трения, снижения зарядов статического электричества и температуры в зоне трения.

Таким образом, оптимальным содержанием наполнителей, введение которых уменьшает коэффициент трения, является 35–50 масс. ч. графита и фосфогипса и 150–250 масс. ч. медного и железного порошка для эпоксидных композиций. А оптимальным содержанием наполнителей, обуславливающим минимальное изнашивание эпоксидных композиций, является 35–45 масс. ч. стекловолокна и фосфогипса, 200–250 масс. ч. железного и медного порошка при мощности 90 Вт и продолжительности ультразвуковой обработки 25–35 минут. Дальнейшее увеличение времени воздействия ультразвука более 30–40 минут приводит к ухудшению свойств антифрикционно-износостойких композиционных термореактивных эпоксидных полимерных покрытий. Это объясняется тем, что при этих режимах в материалах протекают, по-видимому, процессы деструкции, что приводит к снижению физико-механических и триботехнических свойств антифрикционно-износостойких композиционных полимерных покрытий.

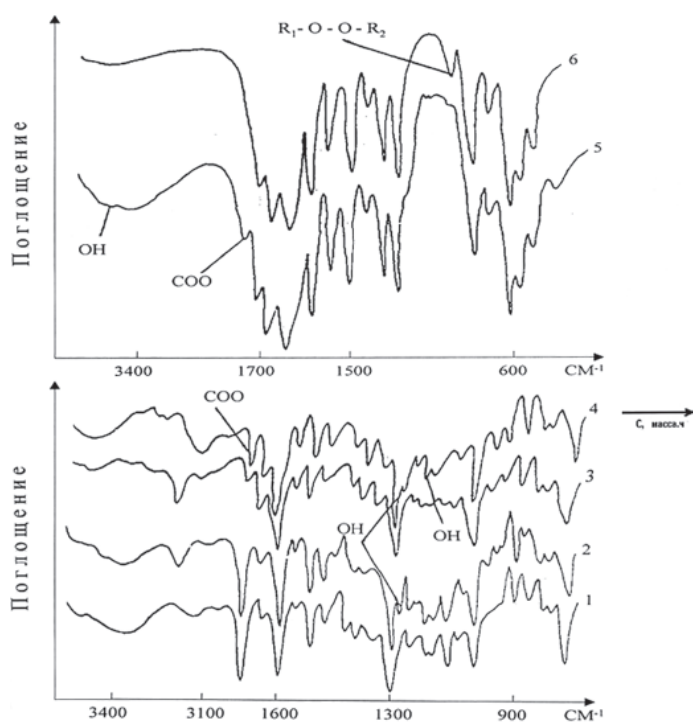
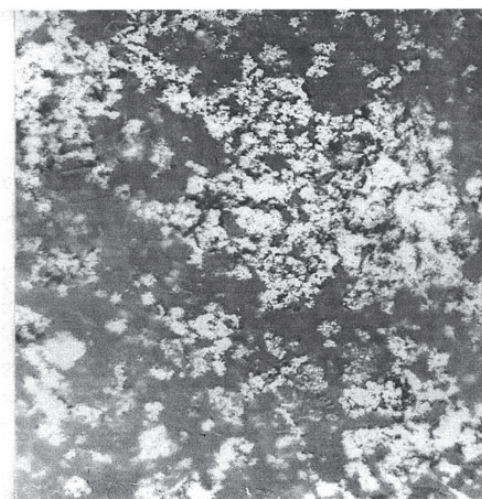


Рис. 4. ИК-спектры образцов до (1, 3, 6) и после (2, 4, 5) ультразвуковой обработки: 1, 2 – наполненные графитом; 3, 4 – ненаполненные; 5, 6 – олигомер ЭД-20.

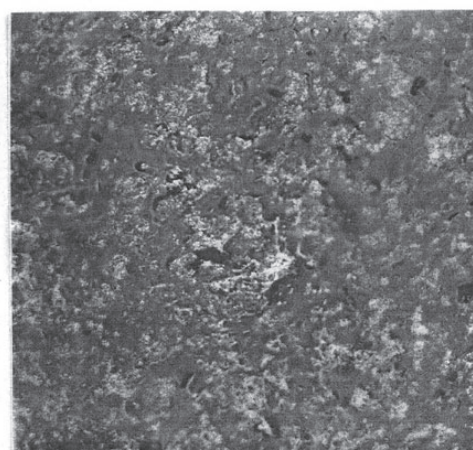
Анализ ИК-спектров отвержденных образцов (рис. 4) позволил выявить, что в наполненных композициях образуются перекисные соединения, а в модифицированных КППМ наблюдается увеличение концентрации гидроксильных (1250 см^{-1}) и карбонильных (1750 см^{-1}) групп. Следовательно, при ультразвуковой модификации наполненных композиций происходит разложение перекисных соединений с образованием гидроксильных групп и окисление полимерной матрицы. Показано, что окисление матрицы связано с механическими процессами и происходит за счет образования атомарного кислорода, последний появляется при захлопывании кавитационных пузырьков под воздействием ультразвука и локальной электризации среды.

Кроме того, образующиеся гидроксильные группы могут участвовать в реакции отверждения эпоксидных материалов, что подтверждается ростом степени структурирования.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что обработка композиций ультразвуком сопровождается окислением полимерной матрицы или разрушением водородных связей. Если также учесть, что при озвучении происходит снижение межмолекулярного взаимодействия и вероятно увеличение полярности озвученных композиций, то становится понятным уменьшение вязкости и поверхностного натяжения, улучшение распределения компонентов основного состава полимерной термореактивной композиции, увеличение адгезионной прочности соединения материала с металлом, повышение прочности полимерных покрытий.



а



б

Рис. 5. Поверхностная структура необработанных (а) и обработанных (б) композиционных эпоксидных покрытий (ЭД + каолин + фосфогипс) Увеличение $\times 500$.

Микроскопические исследования структуры отвержденных полимерных покрытий (рис. 5 и 6) показали, что под воздействием ультразвука при оптимальном его режиме наблюдается упорядочение объемной структуры композиционного полимерного покрытия за счет равномерного распределения части наполнителя в объеме композиций, уменьшение количества воздушных включений, диспергирование наполнителя, улучшение связи адгезив-субстрат, более однородная структура, повышенная смачиваемость наполнителей, сплошность материала и чистота поверхности композиционных эпоксидных покрытий. Благодаря этому полученные композиционные материалы отличаются высокими физико-механическими и триботехническими показателями.

Таким образом, улучшение антифрикционно-износостойких свойств композиционных термореактивных эпоксидных покрытий предварительной обработкой композиций ультразвуком 25–30 минут связано со структурными изменениями в полимере, характером распределения компонентов наполнителей в объеме, изменением величины поверхностного натяжения, вязкости и других физико-химических свойств композиций. Улучшение свойств материала при обработке ультразвуком происходит за счет снижения

величины поверхностного натяжения, что улучшает совместимость, взаимную диффузию компонентов, гомогенность наполненных композиций и адгезионное взаимодействие фаз.

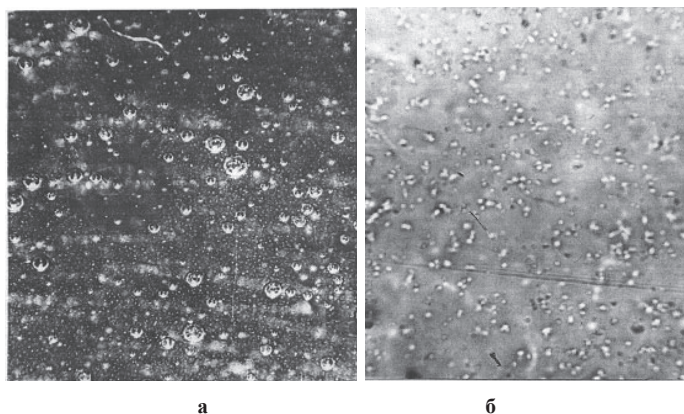


Рис. 6. Поверхностная структура необработанных (а) и обработанных (б) композиционных эпоксидных покрытий (ЭД + каолин + графит). Увеличение $\times 500$.

Заключение

Разработан научно-обоснованный подход к повышению антифрикционно-износостойких свойств композиционных термореактивных эпоксидных полимерных материалов и покрытий на их основе машиностроительного назначения путем введения в состав активированных органоминеральных наполнителей и применения ультразвуковой обработки, что позволяет получать эффективные триботехнические композиционные полимерные покрытия для деталей и конструкций рабочих органов машин и механизмов, в частности, хлопкоочистительных машин. Показано, что наилучший эффект наблюдается при ультразвуковой обработке композиций до введения в них отвердителя.

Показано, что в процессе модификации композиционных термореактивных полимерных материалов и покрытий под воздействием ультразвуковой обработки образуются объемные упорядоченные частицы в их структуре за счет равномерного распределения частиц органоминеральных наполнителей и уменьшения количества воздушных включений в объеме композиционного материала, повышения смачиваемости наполнителей, их диспергирования и улучшения тепло-электрических и диффузионных процессов между наполнителями и полимерными связующими.

Установлено, что высокие антифрикционно-износостойкие свойства термореактивных эпоксидных полимерных материалов и покрытий на их основе во многом зависят от режима ультразвуковой обработки. Выявлено, что ультразвуковая обработка композиционных эпоксидных покрытий повышает износостойкость на 40–50% по сравнению с необработанными покрытиями и позволяет также повысить степень наполнения композиции от 30 до 55%, в зависимости от вида органоминерального наполнителя. При этом износостойкость и, соответственно, долговечность эпоксидных полимерных покрытий из модифицированных термореактивных материалов повышается в 1,5–1,7 раза.

Литература

1. Негматов С.С. Условия эксплуатации основных рабочих органов машин и механизмов для уборки и переработки хлопка-сырца. – Ташкент: Узбекистан, 1980. – 60 с.
2. Мирошниченко Г.И. Оборудование и технология производства первичной обработки хлопка. Т., Укитувчи, 1980, 323 с.

3. Негматов С.С. Основы процессов контактного взаимодействия композиционных полимерных материалов с волокнистой массой. Т.Фан, 1984, 296 с.
4. Джумабаев А.Б. Методологические основы исследования разработки антифрикционных материалов рабочих органов машин хлопкового комплекса. Автореф. докт. дисс. М. 1990. – 36 с.
5. Цырлина Э.Б., Иргашев А.А., Негматов С.С. и др. Исследование процессов контактного взаимодействия поверхности рабочих органов очистителей с хлопком-сырцом // Международная научная конф. По трению, износу и смазочным материалам: Тез.докл. – Т.5. Ташкент, 1985. – С. 103–104.
6. Гулямов Г. Физико-механические свойства полиолефиновых композиций для колков рабочих органов хлопковых машин и возможности повышения их работоспособности и эффективности. – Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Ташкент, 1988. – 24 с.
7. Хасанов М. Антифрикционные свойства поликапроамидных композиционных покрытий и их влияние на эффективность работы винтовых конвейеров для хлопка-сырца. – Автореф. дисс. канд.тех.наук. – Ташкент, 1989. – 19 с.
8. Цирлина Э.Б. Антифрикционно-вибропоглощающие свойства эпоксидных композиционных покрытий и их влияние на эффективность работы хлопковых машин. Автореф. дис. канд. техн. наук. – Ташкент, 1989. – 19 с.
9. Негматов С.С. Основы создания неорганических композиционных материалов. – Ташкент, УзРНТК «Фан ва тараккиет», 1994. – 242 с.
10. Negmatov S.S. Et al Untersuchungen der eigenschaften von modifizierten. Plastbeschichtungen. – Plaste und Kautschuk, 1980, N 8.
11. Джумабаев А.Б. Методологические основы исследования разработки антифрикционных материалов рабочих органов машин хлопкового комплекса. Автореф. докт. дисс. М. 1990. – 36 с.
12. Джалалов Т. Исследование и разработка методики изучения триботехнических свойств полимерных материалов при их взаимодействии с волокнистой массой. Автореф. дис. канд. техн. наук – Ташкент; 1989. – 17 с.
13. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004, 446 с.
14. ГОСТ 23.223-85 Метод определения триботехнических свойств конструкционных материалов при взаимодействии с волокнистой массой. М., 1985. – 9 с.
15. Негматов С.С., Гулямов Г.Г., Халимжонов Т.С. Триботехнические свойства композиций на основе полипропилена при взаимодействии с хлопком-сырцом. // Сб. тр. Респ. науч. тех. сем. «КПМ на современном этапе развития Узбекистана» Т., 1997, С. 93–97.
16. Негматов С.С., Гулямов Г.Г., Нажмитдинов М.Ж., Халимжонов Т.С. Антифрикционно-износостойкая полимерная композиция. Патент РУз № 5229 Бюллетень изобр. № 3, 1998.
17. Негматов С.С., Гулямов Г.Г., Алматаев Т.А., Халимжонов Т.С. Антифрикционная полимерная композиция. Пред. патент РУз № 04396, Бюл. изобр. 2000, №4, С.78.