

Металлургия и материаловедение

УДК 456-25-69-2

DOI: 10.12737/article_5ac49dc5c104f0.55028360

Е.М. Готлиб, Э.Р. Галимов, А.Р. Хасанова

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ВОЛЛАСТОНИТА НА ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Определены модуль упругости и прочность при сжатии эпоксидных материалов, наполненных волластонитом (ГОСТ 4651-82). Приведены зависимости предела прочности эпоксидных материалов от структуры используемых для

обработки волластонита поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, аминные отвердители, волластонит, модуль упругости, прочность при сжатии, четвертичные аммонийные соли.

E.M. Gotlib, E.R. Galimov, A.R. Khasanova

ACTIVATED VOLLASTONITE IMPACT UPON COMPRESSION STRENGTH AND ELASTICITY COEFFICIENT OF EPOXIDE MATERIALS FOR MECHANICAL ENGINEERING

The impact of natural wollastonite of different dispersion degree upon compression strength and an elasticity coefficient of epoxy materials of cold curing with aminophenol AF-2 is investigated. The impact of the activation of wollastonite surface (AVS) with different chemical structure upon these operational characteristics is shown. It is defined that filling with natural wollastonite increases an elasticity coefficient of epoxy materials, but decreases their strength characteristics at compression. At the same time the

surface activation of this filling compound with quaternary ammonium salts irrespective of their structure reduces an elasticity coefficient, but increases considerably epoxy material strength at compression. The vinylsilane application as AVS does not give such an evident effect of changing the values described.

Key words: epoxy polymers, amine hardening agents, wollastonite, elasticity coefficient, compression strength, quaternary ammonium salts.

Введение

Конструкционные эпоксидные материалы с высокой прочностью на сжатие получают, как правило, при отверждении ароматическими аминами или ангидридами при высоких температурах [1]. В то же время оценка влияния на этот показатель различного типа модифицирующих добавок для эпоксидных полимеров, отвержденных при нормальных условиях алифатическими аминами, также представляет практический интерес. Это связано с тем, что изделия из эпоксидных материалов, применяемых в машиностроении, могут в процессе эксплуатации подвергаться различным деформациям.

От природы поверхности наполнителя сильно зависят прочностные характери-

стики наполненных полимерных композиций. Для повышения эффективности наполнителей используется их специальная поверхностная обработка, обеспечивающая, как правило, улучшение взаимодействия на границе раздела фаз полимер - наполнитель. Совместимость компонентов является основным фактором, влияющим на свойства композиционных материалов. Применение поверхностной обработки наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ) существенно повышает его совместимость с полимером. В большинстве случаев обработанный ПАВ наполнитель намного легче распределяется в матрице полимера [2-4].

Экспериментальная часть

Волластонит представляет интерес как недорогой отечественный минеральный наполнитель с дисперсными частицами в форме игольчатого кристалла с ярко выраженной пространственно-геометрической анизотропностью. Именно такая форма частиц волластонита определяет главное направление использования этого наполнителя микроармирующего действия - как повышающего прочностные характеристики полимерных материалов, в том числе и эпоксидных.

Эпоксидные композиции изготавливались на основе диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвержденной аминофенолом АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004) при комнатной температуре в течение 24 часов при стехиометрическом соотношении компонентов. Содержание отвердителя определялось эквивалентным соотношением [эпоксигруппы]:[амин] и [циклокарбонатные группы]:[амин]. В качестве наполнителя применялся волластонит - метасиликат кальция (CaSiO_3) различной степени дисперсности марок Миволл 10-97 и 05-97 (ТУ 577-006-40705684-2003) отечественного производства (ЗАО «Геоком»).

Для активации поверхности Миволла 10-97 использовались поверхностно-активные вещества класса четвертичных аммонийных солей (ЧАС) производства ООО «Научно-производственное объединение «НИИПАВ» (г. Волгодонск): АЛКАПАВ 1214С.50 (алкил 12-14) (ТУ 2482-004-04706205-2005 с изм. № 1-5) - алкилтриметиламмоний хлорид, 50 %-й раствор в изопропанол; КАТАПАВ 1214С.50 (ТУ 2482-003-04706205-2004 с изм. № 1-3) - алкилбензилдиметиламмоний хлорид; ОКСИПАВ 1214С.50 (ТУ 2482-007-04706205-2006 с изм. № 1-9) - алкилдиметиламиноксид. Волластонит марки Миволл 05-97В1 представляет собой волластонит Миволл 05-97, активированный винилсиланом.

Обсуждение результатов

Изучение прочностных характеристик эпоксидных материалов при сжатии показало, что введение волластонита марки Миволл 10-97 приводит к росту их мо-

Для активации поверхности волластонита в круглодонную двухгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 285 г дистиллированной воды. При перемешивании в колбу вносили 15 г порошкообразного Na-активированного волластонита. Суспензию перемешивали (мешалкой) в течение часа. После перемешивания в течение 30 минут суспензию постепенно нагревали до $T = 70-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Параллельно готовили раствор с поверхностно-активными веществами. Для этого брали 27 мл ПАВ и 243 мл дистиллированной воды и при перемешивании доводили до $T = 70-80\text{ }^\circ\text{C}$. После этого раствор переливали в суспензию и перемешивали в течение 3 часов при температуре $T = 70-80\text{ }^\circ\text{C}$, после чего остужали. Затем суспензию переливали в стакан и оставляли на 4 суток для завершения реакции обмена. Модифицированный волластонит промывали под вакуумом в колбе Бюнхера. О качестве промывки судили по выпадению осадка. Промытый органомодифицированный волластонит сушили в термокамере в течение 3 часов.

Измерение модуля упругости и прочности на сжатие проводилось по ГОСТ 4651-82 на универсальной настольной испытательной машине для физико-механических испытаний различных материалов Shimadzu A650 kNX при использовании программного обеспечения Shimadzu Trapiziumx. Скорость сжатия – 6 мм/мин, максимальная нагрузка – 50 кН. Максимальное отклонение - $\pm 0,3$ мм.

Предел прочности образца при сжатии $R_{сж}$, МПа, вычисляли с точностью до 1 МПа по формуле

$$R_{сж} = P/F,$$

где P - разрушающее усилие пресса, Н; F - площадь поперечного сечения образца, м^2 .

дуля упругости (таблица, рисунок). Это согласуется с литературными данными [5] о традиционном механизме действия высокомолекулярных наполнителей, к ко-

торым относится волластонит [6]. В то же время при росте степени дисперсности метилсиликата кальция (применение Миволла 05-97) наполнение им практически не изменяет модуль упругости эпоксидных материалов.

Интересно отметить, что наполнение волластонитом, активированным ЧАС, обуславливает снижение модуля упругости эпоксидных материалов по сравнению с использованием природного минерала

(таблица). Это имеет место при всех вариациях химического строения этого типа ПАВ. Очевидно, здесь наблюдается влияние ЧАС на кинетику процессов отверждения эпоксидных смол и характеристики образующейся пространственной сетки. Так, имеются сведения [7] о каталитическом влиянии ЧАС на процесс отверждения эпоксидных смол аминами и выполнении ЧАС функции соотвердителя.

Таблица

Значения модуля упругости и прочности при сжатии эпоксидных композиций

Тип наполнителя	Модуль упругости, Н/мм ²	Макс. напряжение, Н/мм ²	Деформация максимума, %	Напряжение разрыва, Н/мм ²	Деформация разрыва, %	Прочность при сжатии, $\sigma_{ср}$, МПа
Без наполнителя	2191,11	103,871	7,63781	48,251	17,2781	63,296
Природный волластонит	2536,13	94,27	8,1987	46,3662	18,7405	35,635
Волластонит с АЛКАПАВ 1214С.50	2142,87	109,287	7,76413	49,124	16,2412	86,815
Волластонит с КАТАПАВ 1214С.50	2244,62	92,252	7,95213	48,224	17,6572	85,245
Волластонит с ОКСИПАВ 1214С.50	2100,87	99,357	8,9643	48,954	17,5472	85,991
Волластонит марки Миволл 05-97	2100,13	110,37	7,1257	48,5472	16,6424	39,145
Волластонит марки Миволл 05-97В1	2090,54	109,52	6,9957	46,5254	17,0004	40,125

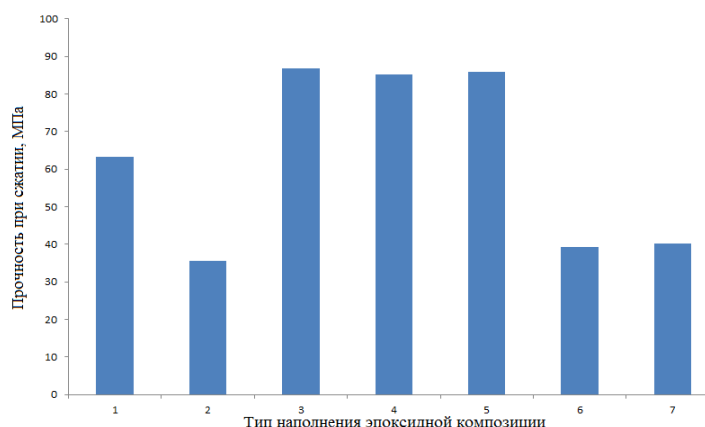


Рис. Зависимость предела прочности при сжатии эпоксидных материалов от структуры используемых для обработки волластонита ПАВ: 1 - без наполнителя; 2 - природный волластонит; 3 - волластонит с АЛКАПАВ 1214С.50; 4 - волластонит с КАТАПАВ 1214С.50; 5 - волластонит с ОКСИПАВ 1214С.50; 6 - волластонит марки Миволл 05-97; 7 - Волластонит марки Миволл 05-97В1

Прочность при сжатии в результате наполнения эпоксидных композиций волластонитом существенно падает по сравнению с ненаполненным полимером. Этот эффект наблюдается при применении Миволла разной степени дисперсности (таблица). Он связан, вероятно, с адсорбцией компонентов эпоксидной системы на поверхности волластонита и снижением вследствие этого степени отверждения наполненных материалов [8].

Активация поверхности волластонита ЧАС, напротив, повышает прочностные показатели при сжатии эпоксидных композиций, отвержденных АФ-2, по сравнению как с ненаполненным полимером, так и с

содержащим природный наполнитель Миволл 10-97. Это может быть связано с большей полярностью органомодифицированного волластонита и, следовательно, ростом межфазных взаимодействий эпоксидная матрица - наполнитель.

При использовании высокодисперсного волластонита марки Миволл 05-97 активация его поверхности винилсиланом практически не увеличивает прочность при сжатии. Кроме того, этот показатель остается ниже, чем у ненаполненного полимера. Можно предположить, что это связано с различием химического строения ЧАС и винилсилана.

Заключение

Таким образом, обобщая экспериментальные данные, можно сделать заключение, что для наполнения эпоксидных материалов перспективно использовать волластонит марки Миволл 10-97, активи-

рованный ЧАС. При этом наблюдается рост прочности при сжатии при сохранении модуля упругости практически на уровне ненаполненного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев, В.В. Композиционные материалы / В.В. Васильев, Ю.М. Тарнопольский. - М.: Машиностроение, 1990. - 512 с.
2. Готлиб, Е.М. Волластонит как эффективный наполнитель композиционных материалов: учеб. пособие / Е.М. Готлиб, Е.С. Ильичева, А.Г. Соколова. - 2013. - 87 с.
3. Готлиб, Е.М. Температура стеклования эпоксигидроксиуретановых композиций на основе ЭД-20 и ЦКЭСМ 75 / Е.М. Готлиб, Э.Р. Галимов, А.Р. Хасанова // Вестник технологического университета. - 2016. - Т. 19. - № 17. - С. 32-34.
4. Бахареv, В.Е. Новые высокопрочные полимерные композиционные материалы антифрикционного и электроизоляционного назначения / В.Е. Бахареv, И.В. Лишкевич // Экспертный союз. - 2012. - № 3. - С. 74-82.
5. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. - Киев: Наукова думка, 1980. - 260 с.
6. Быков, Е.А. Использование современных материалов ЗАО «Геоком» для производства керамических изделий / Е.А. Быков, Т.Е. Самсонова // Стеклокерамика. - 2006. - № 9. - С. 36-39.
7. Пат. 2404213 РФ, МПК C08L63/02, C08K3/34, B82B3/00. Эпоксидная композиция / Коробко А.П., Крашенинников С.В., Левакова И.В., Чвалун С.Н.; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. физ.-хим. ин-т им. Л.Я. Карпова. - № 2008142688/0; заявл. 29.10.08; опубл. 20.11.10, Бюл. № 32. - 11 с.
8. Ciullo, P.A. Wollastonite - versatile functional filler / P.A. Ciullo, S. Robinson // Paint and Coatings Industry. - 2009. - № 11. - P. 50.
1. Vasiliev, V.V. *Composites* / V.V. Vasiliev, Yu.M. Tarnopolsky. - M.: Mechanical Engineering, 1990. - pp. 512.
2. Gotlib, E.M. *Vollastonite as Efficient Filling Agent of Composites: manual* / E.M. Gotlib, E.S. Ilichyova, A.G. Sokolova. - 2013. - pp. 87.
3. Gotlib, E.M. *Vitrification temperature of epoxyhydroxyurethane composites based on ED-20 and SKESM 75* / E.M. Gotlib, E.R. Galimov, A.R. Khasanova // *Bulletin of Technological University*. - 2016. - Vol.19. - No.17. - pp. 32-34.
4. Bakharev, V.E. *New high strength polymeric composites of antifricition and electro-insulation purpose* / V.E. Bakharev, I.V. Lishkevich // *Experts' Union*. - 2012. - No.3. - pp. 74-82.
5. Lipatov, Yu.S. *Interphase Phenomena in Polymers* / Yu.S. Lipatov. Kiev: Scientific Thought, 1980. - pp. 260.
6. *Application of modern materials of CC "Geocom" for manufacturing ceramic products* / E.A. Bykov, T.E. Samsonova // *Glass-ceramics*. - 2006. - No.9. - pp. 36-39.

7. Pat. 2404213 the RF, IPC C08L63/02, C08K3/34, B82B3/00. *Epoxy Composition* / Korobko A.P., Krashennnikov S.V., Levakova I.V., Chvalun S.N.; applicant and patent holder – Karpov Research Physical and Chemical Institute. – No.

2008142688/0; applied 29.10.08; published 20.11.10. Bull. No.32. – pp. 11.

8. Ciullo, P.A. Wollastonite - versatile functional filler / P.A. Ciullo, S. Robinson // *Paint and Coatings Industry*. - 2009. - № 11. - P. 50.

Статья поступила в редколлегию 14.02.18.

*Рецензент: д.х.н., профессор КНИТУ
Черезова Е.Н.*

Сведения об авторах:

Готлиб Елена Михайловна, д.т.н., профессор кафедры ТСК Казанского национального исследовательского технологического университета, e-mail: egotlib@yandex.ru.

Галимов Энгель Рафикович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности Казанского

Gotlib Elena Michailovna, D. Eng., Prof. of the Dep. TGC, Kazan National Research Technological University, e-mail: egotlib@yandex.ru.

Galimov Engel Rafikovich, D. Eng., Prof., Head of the Dep. "Material Science, Welding, and Production Safety, Tupolev National Research Technical

национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ (КНИТУ - КАИ), e-mail: kstu-material@mail.ru.

Хасанова Альмира Рамазановна, аспирант Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ (КНИТУ - КАИ), e-mail: miracle543543@mail.ru.

University –KAI (KNRTU – KAI), e-mail: kstu-material@mail.ru.

Khasanova Almira Ramasanovna, Post graduate student, Tupolev National Research Technical University –KAI (KNRTU – KAI), e-mail: miracle543543@mail.ru.