УДК 66.094.39 DOI: 10.22227/1997-0935.2019.3.311-321

Эпоксидные антифрикционные материалы с волластонитом

Е.М. Готлиб[1], А.Р. Хасанова[1], Э.Р. Галимов[1], А.Г. Соколова[2]
[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), 420115, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68;
[2] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

АННОТАЦИЯ
Введение. Отечественный минеральный наполнитель природного происхождения волластонит, также известный как метилсиликат кальция, используется для получения износостойких эпоксидных антифрикционных композиций. Благодаря анизодиаметричной форме его частиц происходит микроармирование композиций, повышается их адгезионная прочность и износостойкость, улучшаются антифрикционные свойства, особенно в случае органомодификации четвертичными аммонийными солями. В связи с этим, большой интерес для исследователей, занимающихся разработкой материалов с низким коэффициентом трения, представляет изучение влияния химического строения поверхностно-активных веществ (ПАВ) класса четвертичных аммонийных солей (ЧАС) на свойства эпоксидных композиций.
Материалы и методы. Эпоксидная диановая смола ЭД-20 отверждалась аминоалкилфенолом АФ-2. Содержание отвердителя определялось эквимольным соотношением эпоксидных и аминных групп. В качестве наполнителя применялся волластонит марки МИВОЛ 10-97 с соотношением длины зерен к диаметру 15:1. Активацию поверхности волластонита проводили с помощью ПАВ класса ЧАС отечественного производства. Износостойкость образцов устанавливали с помощью вертикального оптиметра ИЗВ-1. Коэффициент трения определяли на автоматизированной машине трения Tribometer, CSM Instruments. Адгезионную прочность клеевого соединения определяли по ГОСТ 28840-90. В качестве склеиваемых поверхностей использовали две полосы листового алюминия в соответствии с ГОСТ 14759-69.
Результаты. Уменьшение износа эпоксидных покрытий в случае их наполнения микроармирующим волластонитом обусловливается увеличением степени сшивки композиций. Длина алкильного радикала четвертичных аммонийных солей, используемых для обработки поверхности волластонита, влияет на расстояние между узлами эпоксидной сетки. С ростом длины цепи ЧАС износ эпоксидных материалов уменьшается. Введение в состав эпоксидных композиционных материалов волластонита, содержащего оксиды металлов, повышает износостойкость, адгезионную прочность и снижает коэффициент трения покрытий.
Выводы. Отвержденные АФ-2 эпоксидные композиции, наполненные волластонитом марки Миволл 10-97, имеют повышенную износостойкость, адгезионную прочность и более низкий коэффициент трения. Больший эффект улучшения этих свойств наблюдается в случае применения волластонита, поверхностно-модифицированного ПАВ класса ЧАС. Волластонит представляет практический интерес в качестве микроармирующего наполнителя с упрочняющим действием для повышения износостойкости и адгезии к металлам эпоксидных материалов и снижения коэффициента их трения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: волластонит, четвертичные аммонийные соли, эпоксидные материалы, антифрикционные свойства, износостойкость, поверхностно-активные вещества, адгезионная прочность, коэффициент трения

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: *Готлиб Е.М., Хасанова А.Р., Галимов Э.Р., Соколова А.Г.* Эпоксидные антифрикционные материалы с волластонитом // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 3. С. 311–321. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.3.311-321

Epoxy antifriction wollastonite-filled materials

Elena M. Gotlib[1], Almira R. Khasanova[1], Engel R. Galimov[1], Alla G. Sokolova[2]
[1]Kazan National Research Technological University (KNRTU), 68 Karl Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation;
[2] Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation

ABSTRACT
Introduction. Domestic mineral natural-origin filler ‘wollastonite’, also known as calcium methyl silicate, is widely used as a base for wear-resisting epoxy antifriction materials. Due to anisodiametric shape of its particles, wollastonite functions as a micro reinforcement fibre enhancing adhesion strength and wear resistance of epoxy compositions, improving their antifriction properties, especially when organomodifying by quaternary ammonium salts. In this regard, the investigation of the impact of chemical composition of such surfactants as quaternary ammonium salts on the properties of epoxy compound materials presents utmost interest for researchers developing low-friction materials.
Materials and methods. Epoxy diane resin ED-20 was hardened with aminoalkylphenol AF-2. Content of epoxy hardener was determined by equimolar ratio of epoxy groups to amine groups. Domestic wollastonite of the grade Miwoll 10-97 was used as filler, particle length to the diameter correlated as 15:1. The wollastonite surface was activated with surfactants belonging to domestically produced quaternary ammonium salts. Wear resistance of specimens was tested by means of

Вестник МГСУ Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online) Том 14. Выпуск 3, 2019 Volume 14. Issue 3, 2019

© Е.М. Готлиб, А.Р. Хасанова, Э.Р. Галимов, А.Г. Соколова, 2019

the vertical optical caliper IZV-1. Friction coefficient was estimated with the assistance of the computer-automated frictional machine CSM Instruments Tribometer. Adhesion strength of glue joint was determined as per GOST 28840-90 standard. Two bars of sheet aluminium were used as glued surfaces as per GOST 14759-69 standard.
Results. Reduction of wear of epoxy coatings when modified with micro reinforcing wollastonite can be explained by the increase of cross-linking degree of the polymer. The length of alkyl radical of quaternary ammonium salts used for wollastonite surface activation affects the intervals between the epoxy links. As the quaternary ammonium salt chain length is growing, wear of epoxy materials is reducing. Introduction of the wollastonite containing metallic oxides in the epoxy composites increases wear resistance and adhesion strength and reduces coating friction coefficients.
Conclusions. Hardened with the AF-2 and filled with the wollastonite of the Miwoll 10-97 grade, the epoxy compound materials have enhanced wear resistance and adhesion strength and lower friction coefficient. The best result is observed when applying wollastonite modified with a surfactant belonging to the class of quaternary ammonium salts. The wollastonite can be used for practical purposes as a perspective reinforcing agent for epoxy materials with improved wear resistance, enhanced adhesion to metals and reduced friction coefficient.

KEYWORDS: wollastonite, quaternary ammonium salts, epoxy materials, antifriction properties, wear resistance, surfactants, adhesion strength, friction coefficient

FOR CITATION: Gotlib E.M., Khasanova A.R., Galimov E.R., Sokolova A.G. Epoxy antifriction wollastonite-filled materials. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2019; 14:3:311-321. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.3.311-321

Вестник МГСУ ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online) **Том 14. Выпуск 3, 2019**
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • **Volume 14. Issue 3, 2019**

ВВЕДЕНИЕ

В ряде ответственных узлов машин и агрегатов имеются детали (вкладыши подшипников скольжения, элементы направляющих, шарниров), рабочие поверхности которых в процессе эксплуатации подвергаются интенсивному изнашиванию при трении скольжения [1].

Эти детали работают в широком диапазоне скоростей и условий нагружения: динамические нагрузки и вибрации; действие абразивных и химически активных сред; недостаточная смазка. Такие условия эксплуатации достаточно быстро приводят рассматриваемые детали к достижению предельного износа их рабочих поверхностей и, соответственно, потере работоспособности ответственных узлов машин [2].

Сложность восстановления вышедших из строя деталей подшипников скольжения, выполненных из традиционных металлических антифрикционных материалов и сплавов, в немалой степени обусловлена дефицитом и высокой стоимостью этих материалов [3].

Поэтому, разработка новых антифрикционных материалов и конструкций на их основе, а также оптимизация триботехнических показателей, повышающих эксплуатационные характеристики и износостойкость деталей и узлов скольжения машин и оборудования, является актуальной задачей. В этом аспекте особый интерес представляют эпоксидные покрытия [4].

Срок службы антифрикционных эпоксидных материалов в узлах трения зависит от износостойкости связующего, определяемой влиянием отвердителей, модификаторов и наполнителей на процессы трения и изнашивания эпоксидных композитов [4]. При этом работоспособность антифрикционных эпоксидных материалов определяется, в значительной мере, температурой стеклования и плотностью сшивания полимерной матрицы, и влиянием на них химического состава композиции, соотношения компонентов и температурно-временных режимов отверждения связующего [5].

Эпоксидные полимеры, обладающие высокими адгезионными, физико-механическими и триботехническими свойствами, могут успешно применяться для изготовления антифрикционных материалов. В качестве трибополимеров используются, главным образом, эпоксидно-диановые смолы, являющиеся перспективной основой износостойких покрытий.

Их применение позволяет существенно понизить тепловую напряженность в зоне трения и расширить температурный интервал работы покрытия при сохранении высокой износостойкости [6]. В то же время, значение коэффициента трения сетчатых не модифицированных эпоксиполимеров достаточно велико, оно составляет от 0,3 до 0,8, в зависимости от типа отверждающего агента и условий отверждения [7].

Для увеличения сопротивления изнашиванию эпоксидных материалов и снижения коэффициента трения в них вводят различные добавки. Основные методы регулирования износостойкости и антифрикционных показателей: варьирование химического строения эпоксидных смол и отвердителей и режимов их отверждения, введение органических модификаторов и дисперсных минеральных наполнителей, в том числе окислов металлов, армирование волокнами и тканями разной природы [2].

При этом низкий коэффициент теплопроводности эпоксидных составов без наполнителя ограничивает сферу использования их в качестве

антифрикционных покрытий в узлах трения механизмов и машин. Поэтому большое значение имеет правильный выбор типа, концентрации, степени дисперсности и химической природы наполнителей. Прежде всего эффективный наполнитель для антифрикционных износостойких материалов должен обладать достаточной прочностью, хорошей смачиваемостью, теплопроводностью, износостойкостью, низким коэффициентом трения, реакционной способностью [8].

Следовательно, перспективны минеральные наполнители, состоящие из различных видов соединений и окислов, способные обеспечивать все требуемые эксплуатационные характеристики эпоксидных антифрикционных и антикоррозионных материалов [8].

В этом аспекте особый интерес как наполнитель эпоксидных антифрикционных композиций, представляет природный отечественный метилсиликат кальция — волластонит, обладающий повышенной твердостью и износостойкостью, за счет анизодиаметричной формы частиц, и способный оказывать микроармирующий эффект [9]. Имеются данные [12], что введение волластонита вместо асбеста позволяет получить антифрикционные материалы с более низким коэффициентом трения, повышенной твердость и износостойкостью. Это связано с тем, что он содержит в своем составе окиси кальция и кремния, а также небольшие концентрации оксидов металлов, железа, магния и цинка [10]. То есть волластонит является наполнителем смесевого типа, которые наиболее эффективны в качестве износостойких добавок [11]. Следует принимать во внимание, что при трении повышенные температуры вызывают разрушение сетчатого полимера [7], при этом распределение температуры по объему материала также играет определенную роль. В связи с этим, высокая термостойкость волластонита [14] также обусловливает его положительное влияние на износостойкость наполненных им эпоксидных композиций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения антифрикционных композиций использовалась эпоксидная диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемая аминоалкилфенолом (АФ-2), соответствующим техническим условиям ТУ 2494-052-00205423-2004. Содержание отвердителя определялось эквимольным соотношением [эпоксигруппы] : [амин]. Наполнителем являлся волластонит марки Миволл 10-97, соответствующий ТУ 577-006-40705684-2003 российского производства ЗАО «Геоком», характеризующийся соотношением длины к диаметру зерен, равным 15:1.

Поверхность волластонита активировалась при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ) класса четвертичных аммонийных солей (ЧАС), отечественного производства. Производитель ООО Научно-производственное объединение «НИИПАВ» г. Волгодонск (ТУ 2482-004-04706205-2005 с изм. № 1-5): АЛКАПАВ 1214С.50. Алкилтриметиламмоний хлорид (алкил 12-14); АЛКАПАВ 1618С.50. Алкилтриметиламмоний хлорид (алкил 16-18); АЛКАПАВ 16С.50. Цетилтриметиламмоний хлорид.

Для определения износостойкости образцов применялся вертикальный оптиметр ИЗВ-1. Параметры испытания были следующие: давление контртела на испытуемую поверхность образца составляло P = 1 МПа, скорость скольжения составляла $V_{ск}$ = 1 м/сек при отсутствии смазки. Для определения коэффициента трения, являющегося основной характеристикой, определяющей антифрикционные свойства, использовалась автоматизированная машина трения Tribometer, CSM Instruments (производство Швейцарии), управляемая при помощи компьютера. Испытания проводились согласно стандартной схеме «шарик-диск» (ASTM G99–959, DIN50324 и ISO 20808). При этом линейная скорость равна 8,94 см/сек, соответственно частота выборки — 10 Гц, температура — 25 °С при влажности 20 %. Адгезионную прочность клеевого соединения определяли по ГОСТ 28840-90. В качестве склеиваемых поверхностей использовали две полосы листового алюминия, в соответствии с ГОСТ 14759-69.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основываясь на результатах ранее выполненных работ [12], волластонит был использован нами для получения износостойких антифрикционных эпоксидных покрытий.

Анизодиаметричная форма частиц этого метилсиликата кальция относит его к группе коротковолокнистых наполнителей, которые способствуют уменьшению износа эпоксидных материалов, в связи с тем, что минерал обладает высокими показателями износостойкости [10].

Поэтому этот наполнитель целесообразно использовать в композициях для изготовления высокопрочных изделий на основе эпоксидных полимеров, поверхности которых при эксплуатации подвергаются интенсивному износу. Подобные материалы перспективны для эксплуатации в условиях приложения значительных осевых усилий при высоких давлениях [6].

Известно [13], что при переходе от дисперсных к коротковолокнистым наполнителям, износостойкость эпоксидных композиций повышается. Этот эффект связан с общим усиливающим действием анизотропных наполнителей, особенно влияющим на усталостные свойства материалов. Они и обусловливают, вероятно, эффект роста износостойкости эпоксидных покрытий при наполнении волластонитом.

Вестник МГСУ
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • Volume 14. Issue 3, 2019
ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online)
Том 14. Выпуск 3, 2019

Следует принимать во внимание, что при трении повышенные температуры вызывают разрушение сетчатого полимера, при этом распределение температуры по объему материала также играет определенную роль. В связи с этим, высокая термостойкость волластонита обеспечивает его положительное влияние на износостойкость наполненных им эпоксидных композиций.

Проанализировав экспериментальные данные, авторы пришли к заключению, что присутствие волластонита в рецептуре эпоксидных композиций действительно снижает их износ, о чем свидетельствует рис. 1. При этом, чем выше концентрация данного минерального наполнителя, тем больше износостойкость эпоксидных материалов. Этот показатель зависит и от условий отверждения, влияющих на структуру формирующейся пространственной сетки. Износ снижается при росте температуры отверждения наполненных волластонитом эпоксидных покрытий (рис. 1, кривые *1* и *2*).

Основываясь на результатах выполненных работ [2], изнашивание эпоксидных материалов проявляется через изменение температуры, на которую влияет скорость скольжения, нагрузка и другие внешние факторы на поверхности трения.

Для улучшения диспергирования наполнителя в полимерной матрице и роста эффективности взаимодействия на межфазной границе были применены ПАВ в виде ЧАС.

Ранее проведенные исследования показали [17], что четвертичные аммонийные соли могут использоваться как катализаторы отверждения эпоксидных смол и выступать в роли отвердителя. В качестве примера следует привести четвертичные аммонийные соли роданистоводородной кислоты, с помощью которых возможно получить высокопрочные и теплостойкие эпоксидные материалы [17].

Предположительно уменьшение износа эпоксидных покрытий при наполнении их волластонитом, обработанным исследуемыми типами ЧАС, связано с увеличением степени сшивки композиций. Кроме того, длина алкильного радикала четвертичных аммонийных солей может влиять на расстояние между узлами эпоксидной сетки. Действительно, с ростом длины цепи ЧАС износ эпоксидных материалов, наполненных активированным ими волластонитом, уменьшается (табл. 1).

Если рассматривать армирующий эффект волластонита с физико-химической точки зрения, то придем к заключению, что благодаря шероховато-

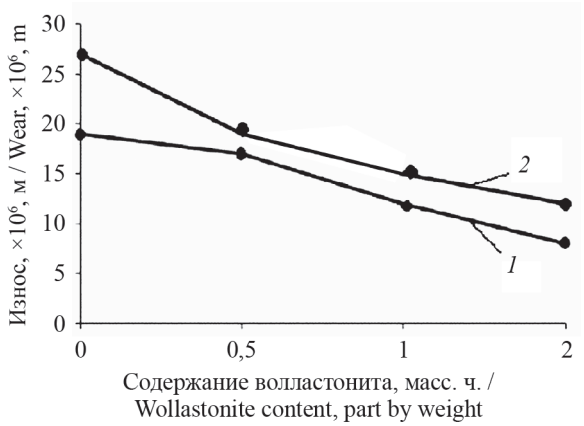

Рис. 1. Зависимость износа эпоксидных композиций от содержания волластонита: *1* — отверждение в течение 5 ч при 70 °С; *2* — отверждение в течение 24 ч при комнатой температуре

Fig. 1. Dependence of epoxy composition wear on wollastonite content: *1* — hardening for 5 hours at 70 °C; *2* — hardening for 24 hours at room temperature

Табл. 1. Износостойкость эпоксидных материалов, наполненных волластонитом, активированным ЧАС

Table 1. Wear resistance of epoxy materials filled with wollastonite activated with quaternary ammonium salts

Тип ПАВ / surfactant type	Ненаполненный / Unfilled	С МИВОЛЛ 10-97 / With MIWOLL 10-97	АЛКАПАВ 1214С.50 / ALKAPAV 1214С.50	АЛКАПАВ 1618С.50 / ALKAPAV 1618С.50	АЛКАПАВ 16С.50 / ALKAPAV 16С.50
Износ, × 10^{-6} м / Wear, × 10^{-6} m	15	12	13	12	11

Примечание: Содержание волластонита 10 мас. ч на 100 мас. ч ЭД-20.
Note: Wollastonite content is of 10 parts by weight per 100 parts by weight of epoxy resin ED-20.

Вестник МГСУ ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online) Том 14. Выпуск 3, 2019
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • Volume 14. Issue 3, 2019

сти его поверхности, он обладает высокими хемосорбционными свойствами. При этом кристаллы волластонита выступают в качестве центров образования ассоциаций с частицами эпоксидной смолы. В результате подвижность частиц уменьшается по отношению друг к другу или «сковывается» [18]. Данный эффект может быть усилен при обработке поверхности волластонита поверхностно-активными веществами класса ЧАС [16].

Волластонит, активированный ПАВ, обеспечивает улучшение механических свойств эпоксидных материалов. Удлиненный кристалл волластонита с покрытием, нанесенным химическим путем (т.е. обработанный ПАВ), имеет тенденцию ориентироваться в направлении приложенного напряжения. Свободный углерод и водородные связи на поверхности химически активированного волластонита, соединяются со свободными С–Н цепями смолы и образуют химические связи между наполнителем и полимером.

При движении металлического индентора по поверхности полимерного материала перед каждой микронеровностью материал испытывает деформации сжатия, а позади нее — деформации растяжения. По результатам выполненных работ [12], многократное воздействие таких циклических деформаций приводит к необратимому смещению участков макромолекул, формирующих трехмерную сетку полимерной матрицы. При этом возникающие в деформируемых микрообъемах высокие локальные температуры и напряжения, снижая энергию активации разрушения химических связей в макромолекулах, приводят к накоплению дефектов в поверхностных слоях полимерного материала. Вследствие слияния микродефектов и пересечения растущих магистральных трещин происходит отделение частиц материала, которые формируют в зоне трения пленку, обеспечивающую положительный градиент сопротивления сдвигу пары трения.

При малых нагрузках на фрикционный контакт и низких скоростях скольжения, появление частиц износа наблюдается при многоцикловом воздействии контртела на полимер. В области высоких скоростей и нагрузок фрикционное диспергирование полимера отмечается при значительно меньшем количестве циклов воздействия [20].

Частицы дисперсного минерального наполнителя, в частности, волластонита, препятствуют развитию деформаций, играя роль «шипов», скрепляющих образование из полимерных структур, и затрудняющих скольжение вдоль плоскостей сдвига. Этот эффект увеличивается при росте эффективности взаимодействий на межфазной границе полимерная матрица – наполнитель, при обработке последнего четвертичными аммонийными солями.

Основным механизмом изнашивания наполненных эпоксидных композитов является усталостный износ, при котором рост микротрещин продолжается до определенной критической величины, после чего происходят послойное разрушение материала и образование частиц износа.

При переходе от дисперсных к коротковолокнистым наполнителям, износостойкость трибореактопластов повышается, что подтверждают исследования [5]. Причиной данного эффекта считается общее усиливающее действие анизотропных наполнителей, таких как волластонит. Это может быть объяснено тем, что форма частиц наполнителя особенно влияет на усталостные свойства эпоксидных материалов [8].

Аналогичный эффект [22] на износостойкость эпоксидных композиций оказывает рисовая шелуха, тоже имеющая, как и волластонит, анизодиаметричную форму частиц. Причем, рост износостойкости наполненных материалов увеличивается при активации ее поверхности. Таким образом, следует заключение, что форма частиц наполнителей и природа функциональных групп на их поверхности оказывают существеное влияние на степень износа материалов с их применением.

Очевидно, что изнашивание эпоксидных пространственно-сшитых материалов подчиняется усталостной концепции износа, и его интенсивность определяется как деформационно-прочностными свойствами полимеров, так и характером фрикционных связей, возникающих на поверхности контакта полимера и контртела.

Известно, что увеличение гибкости и подвижности межузловых фрагментов эпоксидной сетки приводит к снижению износа полимерных композитов, так как способствует повышению скорости релаксации контактных напряжений [4]. Этот эффект имеет место при наполнении волластонитом, за счет селективной сорбции им компонентов эпоксидной композиции. Так может происходить взаимодействие ОН-групп молекул олигомера с группами Si-OH наполнителя.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента статического трения от времени формирования контакта для наполненных волластонитом эпоксидных композиций. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что применяемый нами волластонит марки МИВОЛЛ 10-97 значительно снижает коэффициент статического трения эпоксидных материалов.

Большое влияние на уровень статического трения между телами имеет также продолжительность неподвижного контактирования трущихся тел (рис. 2). Анализ влияния химического строения ПАВ класса четвертичных аммонийных солей на свойства эпоксидных покрытий, наполненных поверхностно активированным ими волластонитом, представляет большой интерес для разработки материалов с низким коэффициентом трения.

Время, начиная с которого коэффициент трения практически не меняет своей величины, во многом

Вестник МГСУ
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • Volume 14. Issue 3, 2019
ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online)
Том 14. Выпуск 3, 2019

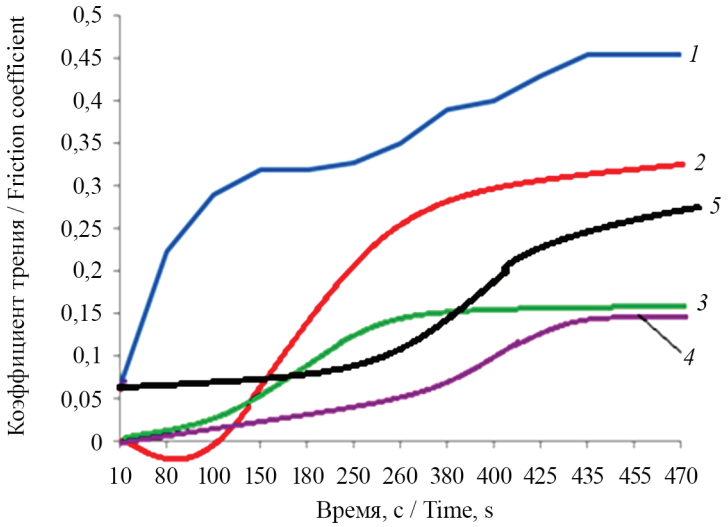

Рис. 2. Зависимость коэффициента статического трения от времени формирования контакта с эпоксиполимером, отвержденным АФ-2; *1* — не наполненный полимер; *2* — с МИВОЛЛ 10-97+АЛКАПАВ 1214С.50; *3* — с МИВОЛЛ 10-97+АЛКАПАВ 1618С.50, *4* — с МИВОЛЛ 10-97+АЛКАПАВ 16С.50; *5* — с МИВОЛЛ 10-97

Fig. 2. Dependence of static friction coefficient on time of forming contact with epoxy polymer hardened with AF-2: *1* — unfilled polymer; *2* — with MIWOLL 10-97 + ALKAPAV 1214C.50; *3* — with MIWOLL 10-97 + ALKAPAV 1618C.50; *4* — with MIWOLL 10-97 + ALKAPAV 16C.50; *5* — with MIWOLL 10-97

зависит от состава композиции, в частности химического строения ЧАС, применяемых для обработки поверхности волластонита. Это связано с влиянием наполнителя на способность материала релаксировать напряжения, создаваемые внешними силами. На величину описываемого времени способна оказывать заметное влияние и температура в контактной зоне тело–контртело.

Фрикционное взаимодействие полимерной композиции и металлического контртела имеет двойственную молекулярно-механическую природу. Деформационные потери в полимерном материале обусловлены преимущественно его вязкоупругими свойствами. Причинами же возникновения адгезионной составляющей фрикционных потерь являются, по данным [25], как образование связей между макрорадикалами, возникающими при разрушении трехмерной сетки полимерной матрицы, и окисными пленками поверхности контртела, так и взаимодействие частиц пленки переноса с сопряженными поверхностями и между собой в соседних слоях.

Следовательно, снижения коэффициента трения и повышения износостойкости полимерных композитов можно достичь путем повышения жесткости полимерной матрицы, формирования плоскостей легкого скольжения в пленке переноса и уменьшения расхода ее частиц при трении. Это происходит, вероятно, и при введении волластонита, повышающего твердость эпоксидных покрытий.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что исследуемый наполнитель значительно (почти в 3 раза) снижает коэффициент статического трения эпоксидных материалов (рис. 1).

Коэффициент статического трения эпоксидных композиций, наполненных волластонитом, зависит от типа применяемых для его поверхностной обработки ЧАС. Так, активация поверхности волластонита АЛКАПАВ 16С.50 в большей степени уменьшает коэффициент трения эпоксидных материалов, по сравнению с наполнением их природным волластонитом, и другими исследованными четвертичными аммонийными солями. Износостойкость при этом остается практически на уровне эпоксидных материалов с не активированным волластонитом.

В композиционных эпоксидных материалах при армировании наполнителями с игольчатой структурой вязкость разрушения увеличивается при одновременном повышении стойкости к термоудару и прочности матрицы. Основываясь на результатах ранее выполненных работ, указанное может быть объяснено тем, что это увеличение происходит вследствие торможения распространения трещины на границе с матрицей. Среди других причин можно назвать микрорастрескивание в области вершины трещины и изменение ее траектории. Это, естественно, повышает прочность и износостойкость наполненных материалов.

Для создания эффективных антифрикционных, износостойких эпоксидных покрытий большое значение имеет их адгезия к металлу. Полученные

Вестник МГСУ ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online) Том 14. Выпуск 3, 2019
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • Volume 14. Issue 3, 2019

нами экспериментальные результаты свидетельствуют о существенном росте адгезионной прочности эпоксидных покрытий при наполнении их волластонитом (рис. 3).

Применение в качестве ПАВ четвертичных аммониевых солей для активации поверхности наполнителя увеличивает адгезию эпоксидных композиций к металлу. Этот эффект наблюдается при использовании всех изученных типов ЧАС.

Причем наибольший рост адгезионной прочности обеспечивает использование для активации волластонита АЛКАПАВ 16С.50. В этом случае адгезия к алюминию эпоксидных покрытий увеличивается почти в 3 раза по сравнению с не наполненными композициями, и вдвое — с содержащими природный волластонит (рис. 3).

Таким образом, волластонит является эффективным наполнителем эпоксидных покрытий, отвержденных АФ-2, увеличивающим их адгезию к металлам, износостойкость и улучшающим антифрикционные свойства.

Наполненные волластонитом эпоксидные композиции могут успешно использоваться для покрытий поверхности рабочих органов технологических машин. Антифрикционные эпоксидные компаунды дают возможность рационального изготовления и восстановления деталей с износостойкой, точной поверхностью трения простой и сложной формы с минимальными затратами труда [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что наполнение волластонитом марки МИВОЛЛ 10-97 повышает износостойкость, адгезионную прочность и снижает коэффициент трения эпоксидных композиций, отвержденных АФ-2. Эти эффекты увеличиваются при применении волластонита, поверхностно-модифицированного четвертичными аммонийными солями. Причем, наибольшее улучшение антифрикционных и адгезионных показателей эпоксидных композиций обеспечивает АЛКАПАВ 16С.50. Следовательно, модифицирующее действие ЧАС зависит от длины их алкильного радикала.

В эпоксидных материалах волластонит выполняет функции микроармирующего износостойкого

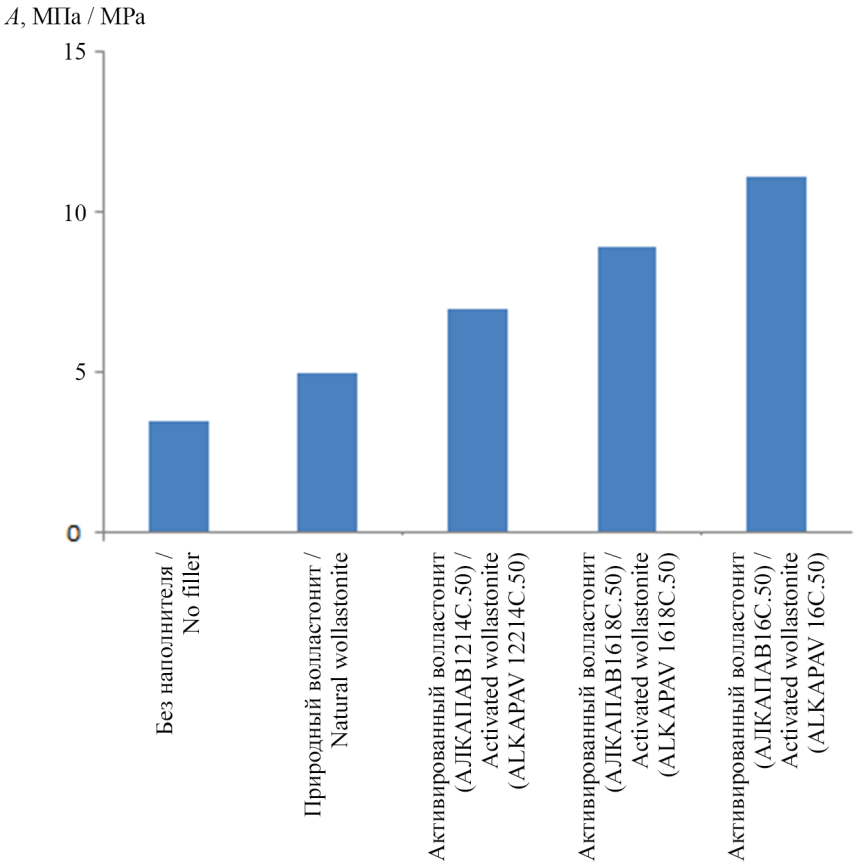

Рис. 3. Зависимость прочности эпоксидного клеевого соединения Al-Al от типа ЧАС, применяемых для модификации поверхности волластонита

Fig. 3. Dependence of Al-Al epoxy-glued joint strength on quaternary ammonium salts type used for wollastonite surface modification

Вестник МГСУ Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • Том 14. Выпуск 3, 2019 Volume 14. Issue 3, 2019
ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online)

наполнителя, оказывающего упрочняющее действие и снижающего коэффициент трения покрытий.

Волластонит, влияя на процесс отверждения эпоксидного олигомера и кинетику формирования пленок переноса на сопряженных поверхностях, способствует существенному повышению износостойкости и снижению коэффициента трения эпоксидных композитов. Это связано с тем, что он является дисперсным коротковолокнистым наполнителем, который обладает способностью к микроармированию.

Следовательно, изменяя молекулярную подвижность фрагментов трехмерной сетки полимерной матрицы, возможно направленно регулировать износостойкость эпоксидных композитов и влиять на их антифрикционные свойства. Кроме того, на износ и коэффициент трения эпоксидных покрытий определенное влияние оказывает как температура отверждения, так и длительность процесса термообработки.

Таким образом, применение как природного, так и органомодифицированного волластонита позволяет получать эпоксидные материалы с высокой износостойкостью, адгезионной прочностью и низким коэффициентом трения. Их можно использовать для восстановления и ремонта пар скольжения (направляющих станков, подшипников скольжения, гидроцилиндров) и т.д. Эффективное применение рассматриваемых материалов представляется возможным для широкого интервала нагрузок, скоростей и температур. При этом окончательная применимость и особенности работы в конкретных эксплуатационных условиях должны быть подтверждены опытным путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Мясникова Н.А.* Антифрикционные композиционные полимерные материалы для узлов трения // Вестник Южного научного центра. 2004. № 1. С. 13–16.

2. *Терентьев В.Ф.* Триботехническое материаловедение. Красноярск : Материаловедение, 2003. 103 с.

3. *Гаркунов Д.Н.* Триботехника. Износ и безызносность. М. : Изд-во МСХА, 2001. 616 с.

4. *Кохановский В.А., Больших И.В., Новиков Е.С.* Антифрикционные композиционные покрытия с эпоксидной матрицей // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения (РГУПС). 2016. № 1 (61). С. 21–25.

5. *Пинчук Л.С., Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А.* Основы трибологии. Гродно : Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, 2005. 195 с.

6. *Колесников В.И., Бардушкин В.В., Лапицкий А.В., Сычев А.П., Яковлев В.Б.* Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе // Вестник Южного научного центра РАН. 2010. Т. 6. № 1. С. 5–10.

7. *Каримов Н.К., Ганиев И.Н., Олимов Н.С.* Исследование влияния основных факторов на физико-химические свойства композиционных эпоксидных материалов, применяемых в качестве антифрикционных и антикоррозионных покрытий // Композиционные материалы : доклады академии наук Республики Таджикистан. 2008. Т. 51. № 9. С. 685–689.

8. *Богодухов С.И., Козик Е.С.* Материаловедение. Старый Оскол : Тонкие наукоемкие технологии, 2013. 534 с.

9. *Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П.* Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М. : Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.

10. *Быков Е.А., Самсонова Т.Е.* Использование современных материалов ЗАО «Геоком» для производства керамических изделий // Стеклокерамика. 2006. № 9. С. 36–39.

11. *Акатьева Л.В.* Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов : дис. … д-ра техн. наук. М., 2014. 303 с.

12. *Haque F., Santos R., Dutta A., Trimmanagari M., Chiayng I.* Co-benefits of wollastonite weathering in agriculture: CO2 Sequestration and promoted plant growth // ACS Omega. 2019. Vol. 4. Issue 1. Pp. 1425–1433. DOI: 10.1021/acsomega.8b02477

13. *Белый В.А.* Проблемы создания композиционных материалов и управление их фрикционными свойствами // Трение и износ. Минск : Наука и техника, 1982. Т. 3. С. 389–395.

14. *Гладун В.Д., Башаева Л.А., Андреева Н.Н.* Исследование и разработка композиционных материалов на волластонитовой основе для изделий многоцелевого назначения. М. : МГТУ «Станкин», 1995. С. 76.

15. *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб. : Профессия, 2005. 240 с.

16. Пат. 2252229 РФ, МПК C08G 59/68, C08L 63/00. Эпоксидная композиция / Поляков Д.К., Коробко А.П., Ушаков А.Е., Сорина Т.Г., Пенская Т.В., Хайретдинов А.Х. и др.: № 2003107938/04; заявл. 25.03.2003; опубл. 10.10.2004. Бюл. № 14. 15 с.

17. *Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р.* Трение, износ и антифрикционные свойства эпол-

Вестник МГСУ ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online) Том 14. Выпуск 3, 2019
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • Volume 14. Issue 3, 2019

лимерных материалов. Казань : Изд-во АН РТ, 2017. 143 с.

18. *Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р., Ямалеева Е.С.* Антифрикционные эпоксидные материалы, наполненные активированным волластонитом // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2017. Т. 19. № 3. С. 7–17. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.3.01

19. *Xian G., Walter R., Haupert F.* Comparative study of the mechanical and wear performance of short carbon fibers and mineral particles (Wollastonite, CaSiO3) filled epoxy composites // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2006. Vol. 44. Issue 5. Pp. 854–863. DOI: 10.1002/polb.20730

20. *Соколова А.Г., Кожевников Л.В., Ильичева Е.С., Готлиб Е.М.* Применение волластонита в рецептуре ПВХ композиций для изготовления линолеума // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 19. С. 208–209. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=22483592

21. *Majhi S., Samantarai S.P., Acharya S.K.* Tribological behavior of modified rice husk filled epoxy composite // International Journal of Scientific & Engineering Research. 2012. Vol. 3. Issue 6. Pp. 180–184.

22. *Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р.* Эпоксидные материалы с волластонитом для машиностроения // Проблемы исследования и проектирования машин. Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение : сб. ст. X Междунар. науч.-техн. конф. Пенза : Приволжский Дом знаний, 2016. С. 43–47. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=28861798

23. *Otmakhov D.V., Zakharychev S.P.* Properties of reinforced antifrictional epoxy–fluoroplastic materials // Russian Engineering Research. 2014. Vol. 34. Issue 11. Pp. 687–690. DOI: 10.3103/S1068798X1411015X

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

25. *Коробщикова Т.С.* Повышение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов модификацией волластонитом : дис. … канд. техн. наук. Барнаул : Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2012. 150 с.

26. *Muslim N., Hamzah A., Alkawaz A.* Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). 2018. Vol. 9. Issue 8. Pp. 669–677.

Поступила в редакцию 6 ноября 2018 г.
Принята в доработанном виде 5 января 2019 г.
Одобрена для публикации 26 февраля 2019 г.

Об авторах: **Готлиб Елена Михайловна** — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии синтетического каучука, **Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ),** 420115, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, egotlib@yandex.ru;

Хасанова Альмира Рамазановна — ассистент кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности, **Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ),** 420115, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, miracle543543@mail.ru;

Галимов Энгель Рафикович — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности, **Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ),** 420115, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, 89871726737@mail.ru;

Соколова Алла Германовна — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры иностранных языков и профессиональных языков, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ),** 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, As.falconi@yandex.ru.

REFERENCES

1. Kolesnikov V.I., Migal Yu.F., Myasnikova N.A. Antifriction composite polymer materials for friction. *Proceedings of South. scientific center*. 2004; 1:13-16. (rus.).

2. Terentyev V.F. *Tribological materials*. Krasnoyarsk, Materials Science, 2003; 103. (rus.).

3. Garkunov D.N. *Tribotechnics. Wear and tear*. Moscow, Publishing house of ICCA, 2001; 616. (rus.).

4. Kokhanowski B.A., Large V.I., Novikov E.S. Antifriction composite coatings with epoxy matrix. *Proceedings of Rostov State University of Railway Transport (RGUPS)*. 2016; 1(61):21-25. (rus.).

5. Pinchuk L.S., Kostyuk V.A., Kravchenko V.I., Kostyukovich G.A. *Basics of tribology*. Grodno, Grodno state University named after Y. Kupala, 2005; 195. (rus.).

Вестник МГСУ
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • Volume 14. Issue 3, 2019
ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online)
Том 14. Выпуск 3, 2019

6. Kolesnikov V.I., Bardushkin V.V., Lapitsky A.V., Sychev A.P., Yakovlev V.B. The Effective elastic characteristics of antifriction composites based on. *Bulletin of the Southern Scientific center of RAS*. 2010; 6(1):5-10. (rus.).

7. Karimov N.K., Ganiev I.N., Olimov N.S. Study of the influence of the main factors on the physical and chemical properties of composite epoxy materials used as anti-friction and anti-corrosion coatings. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan "Composite materials"*. 2008; 51(9):685-689. (rus.).

8. Bogodukhov S.I., Kozik E.S. *Materials Science*. Old Oskol, Thin science-intensive technologies, 2013; 534. (rus.).

9. Tyulenin V.A., Tkach V.R., Eyrikh V.I., Starodubtsev N.P. *Wollastonite is a unique mineral raw materials, multi-purpose*. Moscow, Publishing house "Ore and metals", 2003; 144. (rus.).

10. Bykov E.A., Samsonova T.E. The use of advanced materials manufactured by Plc Geokom for production of ceramic articles. *Glass-ceramics*. 2006; 9:36-39. (rus.).

11. Akatieva L.V. *Development of chemical and technological basic principles of processing raw materials for production calcium silicates and composite materials: a thesis for a Doctor's Degree in Engineering Science*. Moscow, 2014; 303. (rus.).

12. Haque F., Santos R., Dutta A., Trimmanagari M., Chiayng I. Co-benefits of wollastonite weathering in agriculture: CO2 sequestration and promoted plant growth. *ACS Omega*. 2019; 4(1):1425-1433. DOI: 10.1021/acsomega.8b02477

13. Belyi V.A. *Problems of creation of composite materials and control of their frictional properties*. Minsk, Science and technology. 1982; 3:389-395. (rus.).

14. Gladun V.D., Bashaeva L.A., Andreeva N.N. *Research and development of composite materials on the basis of wollastonite for multi-purpose products*. Moscow, MSTU "Stankin", 1995; 76. (rus.).

15. Lange K.R. *Surfactants: synthesis, properties, analysis, application.* Saint Petersburg, Profession, 2007; 240. (rus.).

16. Pat. 2252229 RU. MPK C08G 59/68, C08L 63/00. *Epoxy composition* / Polyakov D.K., Korobko A.P., Ushakov A.E., Sorina T.G., Penskaya T.V., Khayretdinov A.Kh. et al. No. 2003107938/04; appl. 25.03.2003; publ. 10.10.2004. Bull. No. 14. 15 p. (rus.).

17. Gotlib E.M., Galimov E.R., Khasanova A.R. *Friction, wear and antifriction properties of epolymer materials: instructional medium*. Kazan, Publishing House AN RT, 2017; 143. (rus.).

18. Gotlib E.M., Galimov E.R., Khasanova A.R., Yamaleeva E.S. Antifriction epoxy materials filled with activated wollastonite. *PNIPU Bulletin. The mechanical engineering, materials science*. 2017; 19(3):7-17. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.3.01 (rus.).

19. Xian G., Walter R., Haupert F. Comparative study of the mechanical and wear performance of short carbon fibers and mineral particles (Wollastonite, CaSiO3) filled epoxy composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006; 44(5):854-863. DOI: 10.1002/polb.20730

20. Sokolova A.G., Kozhevnikov L.V., Ilyicheva E.S., Gotlib E.M. Application of wollastonite in the composition of PVC-composite materials for linoleum manufacturing. *Proceedings of Kazan Technological University*. 2014; 17(19):208-209. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=22483592 (rus.).

21. Sudhakar Majhi, Samantarai S.P., Acharya S.K. Tribological behavior of modified rice, husk filled epoxy composite. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2012; 3(6):180-184.

22. Gotlib E., Galimov E., Khasanova A. Epoxy materials with wollastonite for engineering. *Problems of research and design cars. New chemical technologies protective and special coatings: production and application : Proceedings of X International scientific-technical conference*. Penza, Privolzhsky House of Knowledge Publ., 2016; 43-47. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=28861798 (rus.).

23. Otmakhov D.V., Zakharychev S.P. Properties of reinforced antifrictional epoxy–fluoroplastic materials. *Russian Engineering Research*. 2014; 34(11):687-690. DOI: 10.3103/S1068798X1411015X

24. Ciullo P.A., Robinson S. Wollastonite — a versatile functional filler. *Paint and Coatings Industry*. 2009; 11:50.

25. Karamsakova T. S. *The increase of the strength characteristics of polymer composites by modification of wollastonite: dissertation of candidate of technical sciences*. Barnaul, Alt. state tech. UN-t im. I.I. Polzunova, 2012; 150. (rus.).

26. Muslim N., Hamzah A. Alkawaz A. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*. 2018; 9(8):669-677.

Received November 6, 2018.
Adopted in a modified form January 5, 2019.
Approved for publication February 26, 2019.

About the authors: **Elena M. Gotlib** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor Technology of synthetic rubber, **Kazan National Research Technological University (KNRTU),** 68 Karl Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation, egotlib@yandex.ru;

Almira R. Khasanova — assistant of the Department of materials science, welding and industrial safety, **Kazan National Research Technological University (KNRTU),** 68 Karl Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation, miracle543543@mail.ru;

Engel R. Galimov — Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the department of materials science, welding and industrial safety, **Kazan National Research Technological University (KNRTU),** 68 Karl Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation, 89871726737@mail.ru;

Alla G. Sokolova — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of foreign languages and professional languages Department, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation, As.falconi@yandex.ru.

Вестник МГСУ ISSN 1997-0935 (Print) ISSN 2304-6600 (Online) **Том 14. Выпуск 3, 2019**
Vestnik MGSU • Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering • **Volume 14. Issue 3, 2019**