

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

В. С. Гаврилова¹; **С. В. Жильцова**², канд. хим. наук; **Е. А. Пащенко**¹, д-р техн. наук;
В. В. Давиденко³, канд. хим. наук; **А. М. Кошкин**¹

¹Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Донецкий национальный университет, г. Винница, Украина

³Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННОГО ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены термограммы образцов антифрикционного эпоксидно-полисилоксанового нанокompозита на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисилоксановыми частицами, с графитовым наполнителем. Установлено, что при введении в композит полисилоксановых частиц и графита происходит изменение теплофизических характеристик, связанное с различной плотностью шивки и более плотной, упорядоченной структурой нанокompозита.

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановый нанокompозит, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплофизические свойства температура стеклования, скачок теплоемкости.

Введение

Для предотвращения схватывания при обработке цилиндрических отверстий в деталях методом холодного пластического деформирования твердосплавными деформирующими протяжками применяют твердые смазки [1]. Разработка новых смазочных антифрикционных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными и улучшенными физико-механическими свойствами является актуальной задачей.

В настоящей работе представлены результаты исследований теплофизических характеристик эпоксидно-полисилоксанового нанокompозита с повышенной адгезией к титановым сплавам с разным содержанием модифицирующих добавок в присутствии высокодисперсных антифрикционных наполнителей, а также без их введения.

Методика эксперимента

Для исследований изготовили образцы эпоксидного полимера сетчатого строения без добавок (исходного), а также с добавлением высокодисперсных наполнителей (полисилоксановых частиц (ПСЧ), полученных золь-гель методом) без содержания или с содержанием антифрикционного наполнителя (графит) в их составе (табл. 1).

Таблица 1. Содержание и вид добавок в эпоксидном композите

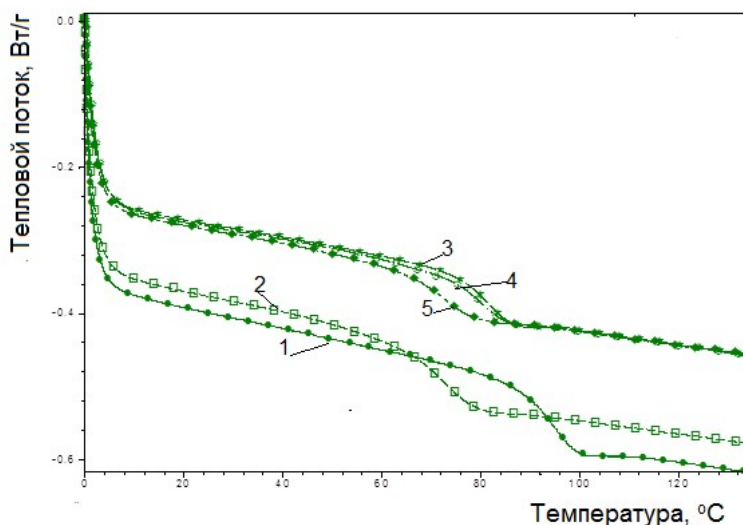
№ п/п	Содержание ПСЧ, % (мас.)	Антифрикционный наполнитель
1	–	–
2	3	–
3	–	Графит
4	1	Графит
5	3	Графит

Теплофизические характеристики композитов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии [2] на калориметре *Q2000 TA Instrument* со скоростью нагрева 20 °С/мин в температурном диапазоне 0–140 °С. В целях нивелирования температурной и технологической предыстории каждый образец нагревали дважды.

Результаты исследований и их обсуждение

При первом нагревании образцы демонстрировали поведение, характерное для неравновесных систем. На термограммах образцов присутствуют так называемая избыточная энтальпия при стекловании и признаки протекания химической реакции (доотверждение).

На термограммах второго нагревания наблюдается классический переход стеклования без признаков химических реакций и избыточной энтальпии стеклования (см. рисунок).



Термограммы второго нагревания изученных образцов композита: цифры соответствуют номеру образца в табл. 1

Основными параметрами, характеризующими теплофизические свойства полимеров, являются температура стеклования T_g и изменение теплоемкости при стекловании ΔC_p (табл. 2), а также:

T_{g1} – температура стеклования при первом прогреве,

T_{g2} – температура стеклования при втором прогреве,

ΔC_{p1} – скачок теплоемкости при стекловании, первом прогреве,

ΔC_{p2} – скачок теплоемкости при стекловании, втором прогреве,

ΔC_{p2p} – скачок теплоемкости, пересчитанный на полимерную часть композита,

$T_{g2}\Delta C_{p2p}$ – универсальная величина, характеризующая стеклование.

Таблица 2. Теплофизические свойства образцов эпоксидного композита

№ п/п	T_{g1} , °С	T_{g2} , °С	ΔC_{p1} , Дж/(г·К)	ΔC_{p2} , Дж/(г·К)	ΔC_{p2p} , Дж/(г·К)	$T_{g2}\Delta C_{p2p}$, Дж/г
1	90,7	94,8	0,270	0,292	0,292	107,4
2	71,4	72,7	0,301	0,253	0,290	100,4
3	77,7	81,9	0,161	0,210	0,299	106,3
4	76,7	80,6	0,152	0,158	0,289	102,3
5	72,6	73,3	0,193	0,188	0,280	97,15

Как видим, температура стеклования второго прогрева выше, чем первого, что подтверждает протекание реакции доотверждения при первом нагревании. С введением наполнителей существенно снижается температура стеклования композитов по сравнению с ненаполненным полимером, причем степень снижения T_g зависит от типа наполнителя. Введение в композицию графита в меньшей степени снижает температуру стеклования, чем ПСЧ, несмотря на его намного большее количество в системе. Смеси наполнителей демонстрируют аналогичное поведение при малом содержании ПСЧ, определяющим является влияние графита, однако с повышением концентрации ПСЧ до 3 % (мас.) на температуру стеклования в большей степени влияет содержание ПСЧ. Это можно объяснить либо большей разницей удельной площади поверхности наполнителей, либо различной величиной смачивания наполнителей (агрегация графита), возможно также действие обоих факторов (см. рисунок, табл. 2).

Снижение температуры стеклования композитов по сравнению с чистым полимером может быть связано с изменением условий протекания реакции отверждения под действием активной поверхности наполнителя (например, избирательная сорбция одного из компонентов реакционной смеси), что приводит к образованию матрицы с меньшей концентрацией сшивающих узлов и/или формированию недоотвержденного слоя на поверхности наполнителя, в результате наблюдается существенный эффект пластификации нанокompозита.

Поведение скачка теплоемкости при стекловании коррелирует с изменением температуры стеклования. Во время первого прогрева наблюдаются два параллельных процесса – релаксация свободного объема и повышение плотности сшивки полимерной матрицы вследствие доотверждения. Для системы с содержанием 3 % ПСЧ преобладает процесс повышения плотности сшивки, для остальных систем – релаксация свободного объема, поэтому для систем с содержанием 3 % ПСЧ скачок теплоемкости снижается с кратностью прогревов, для остальных систем возрастает (см. табл. 2).

Скачок теплоемкости при стекловании закономерно снижается с увеличением концентрации наполнителей, что связано с уменьшением содержания полимера в композите. В табл. 2 приведена величина ΔC_{p2p} , учитывающая скачок теплоемкости только в полимерной части композита. Как видим, значение этого параметра снижено для композитов 4 и 5 по сравнению с другими составами. Это свидетельствует об изменении структуры композитов 4 и 5 под влиянием совместного воздействия модификатора ПСЧ и наполнителя графита.

Процесс стеклования описывает эмпирическая зависимость [3]

$$\Delta C_{p2p} T_g \approx 115 \text{ Дж/г},$$

которая выполняется для большого числа полимеров и фактически характеризует изменение свободного объема при стекловании. Как следует из данных табл. 2, к этому универсальному значению приближается значение $\Delta C_{p2p} T_g$ для чистого эпоксидного полимера (образец 1). Для остальных композитов эта величина снижается вследствие влияния модификатора и наполнителя на структуру полимера.

Таким образом, приходим к выводу, что при наполнении графитом (образец 3) температура стеклования снижается на 13 °С. С добавкой к этой системе 1 % ПСЧ (образец 4) теплофизические характеристики изменяются незначительно, однако улучшаются механические свойства композита [4] вследствие увеличения плотности сшивки, что следует из резкого снижения скачка теплоемкости при стекловании. При увеличении содержания ПСЧ до 3 % (образцы 2 и 5) снижается температура стеклования и увеличивается скачок теплоемкости при стекловании. Образец 5 имеет наименьшие значения

диссипации упругой энергии при максимальной скорости нагружения. Его применение в качестве антифрикционной твердой смазки для холодного пластического деформирования титановых сплавов позволило осуществить многоцикловое деформирующее протягивание деталей из сплавов ВТ1-0, ВТ22 и ВТ6 при контактном давлении до 2,2 ГПа [4].

Таким образом, исследование теплофизических характеристик эпоксидно-полисилоксанового композита показало, что при введении наполнителя изменяется плотность сшивания и снижается температура стеклования вследствие изменения топологической структуры композита.

Методом диференційної сканувальної калориметрії отримано термограми зразків антифрикційного епоксидно-полісилоксанового нанокompозиту на основі епоксидної смоли, модифікованої полісилоксановими частинками, з графітовим наповнювачем. Встановлено, що при введенні в композит полісилоксанових частинок і графіту відбувається зміна теплофізичних характеристик, пов'язана з різною густиною зшивання і більш щільною, упорядкованою структурою нанокompозиту.

Ключові слова: *епоксидно-полісилоксановий нанокompозит, диференційна сканувальна калориметрія, теплофізичні властивості, температура склування, стрибок теплоємності.*

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY-POLYSILOXANE ANTIFRICTION NANOCOMPOSITE

Thermograms of antifriction graphite filled epoxy nanocomposite samples modified by polysiloxane particles were obtained by differential scanning calorimetry. It was found that the introduction of the polysiloxane particles and graphite filler into the composite resulted in changes of thermophysical characteristics caused by different crosslink density and more dense, ordered structure of the nanocomposite.

Key words: *epoxy-polysiloxane nanocomposite, differential scanning calorimetry, thermophysical properties, glass transition temperature, heat capacity jump.*

Литература

1. Розенберг О. А. Механика взаимодействия инструмента с изделием при деформирующем протягивании. – К.: Наук. думка, 1981. – 288 с.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1977. – 526 с.
3. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 120 с.
4. Гаврилова В. С., Дуб С. Н., Жильцова С. В., Пащенко Е. А., Луцак Э. Н. Влияние наполнителей на механические свойства эпоксидно-полисилоксанового нанокompозита // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – Вып. 18. – С. 514–517.

Поступила 01.07.16