

Zbigniew PAWELEC, Marek WOLSZCZAK, Jarosław MOLEND

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

Barbara SZCZEPANIAK

Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

WŁAŚCIWOŚCI EKSPLOATACYJNE REGENERACYJNYCH KOMPOZYTÓW METALOPOLIMEROWYCH NA OSNOWIE ZMODYFIKOWANYCH ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

Słowa kluczowe

Kompozyt metalopolimerowy, żywica epoksydowa, utwardzacz aminowy, regeneracja, charakterystyki tribologiczne, właściwości wytrzymałościowe.

Streszczenie

W artykule scharakteryzowano właściwości eksploatacyjne nowego kompozytu metalopolimerowego otrzymanego ze zmodyfikowanego chemicznie układu żywica epoksydowa–utwardzacz aminowy. Osnowę kompozytów stanowiła modyfikowana aminą aromatyczną (4, 4'-diaminodifenylosulfonem DDS) chemoutwardzalna żywica epoksydowa. Jako napełniacz metaliczny zastosowano proszek żelaza o określonej granulacji, organiczne włókna aramidowe i smary stałe o budowie warstwowej (grafit i dwusiarczki molibdenu).

Drugim składnikiem kompozytu to środek sieciujący, którym jest produkt reakcji addycji poliaminy alifatycznej z żywicami epoksydowymi, modyfikowanymi aminą aromatyczną i napełniony proszkiem żelaza. Dla opracowanych materiałów kompozytowych oznaczano zgodnie z wymaganiami Polskich Norm właściwości wytrzymałościowe. Właściwości tribologiczne kompozytów zbadano na testerze tribologicznym T-05, typu rolka–klocek. Opracowany kompozyt

charakteryzuje się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi, niskim współczynnikiem tarcia i wysoką odpornością na zużycie tribologiczne, a jednocześnie poprawionymi parametrami technologii przygotowania kompozytu, umożliwiającymi aplikację składnika podstawowego oraz utwardzającego w proporcji 2:1.

Wstęp

Geneza opracowania kompozytów wywodzi się z konieczności poszukiwania nowych materiałów o właściwościach, które spełniłyby oczekiwania projektantów i konstruktorów, niemożliwe do uzyskania dla materiałów tradycyjnych. Jednym z przełomowych etapów w produkcji i zastosowaniu kompozytów było wytworzenie żywic termoutwardzalnych i chemoutwardzalnych, które w połączeniu z materiałami włóknistymi, w pierwszej fazie z włóknami naturalnymi (azbest, sizal, bawełna), pozwoliły uzyskać materiały o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych. Rozwój technologii produkcji wyrobów z kompozytów przyczynia się do stałego ich unowocześniania. Duże znaczenie ma także rozwój nauki w obszarze mechaniki kompozytów, fizykochemii powierzchni, technologii, metod badań materiałów i metod projektowania kompozytów [1–3].

Istotną rolę zaczęły odgrywać kompozyty oparte na osnowie polimerowej do zastosowań tribologicznych, które w wielu przypadkach mogą zastępować tradycyjne materiały łożyskowe i pozwalają uzyskać skojarzenia tarciove o dużej odporności na zużycie i małym współczynniku tarcia [4–8].

Prace wykonane przez autorów w ramach dotychczas zrealizowanych badań umożliwiły zastosowanie opracowanych kompozytów metalopolimerowych do regeneracji ślizgowych części maszyn. Potwierdziły one również zasadność stosowania regeneracji, która wynika przede wszystkim z faktu, że graniczne pogorszenie właściwości eksploatacyjnych elementów w około 80% następuje na skutek uszkodzeń powierzchniowych, które mogą być naprawiane za pomocą kompozytów chemoutwardzalnych. W przeciwieństwie do metod spawalniczych, zastosowanie materiałów kompozytowych na osnowie polimerowej nie wpływa negatywnie na cechy konstrukcyjne elementów regenerowanych. Ponadto nakładanie kompozytowych warstw regeneracyjnych o różnej grubości daje możliwość stosowania wielokrotnej regeneracji zużytych elementów skojarzeń ślizgowych.

Węzeł tarcia, w którym jeden z elementów wykonany jest z kompozytu metalopolimerowego, nie ustępuje pod względem tribologicznym (dla określonych nacisków (p) i prędkości (v)) parze klasycznej czop stalowy–panew ze stopu łożyskowego. Opracowany i stosowany dotychczas kompozyt metalopolimerowy składa się z napełnionej żywicy epoksydowej (składnik A) i ciekłego środka sieciującego (składnik B). Mankamentem tego kompozytu jest konieczność dokładnego odmierzenia składnika B w ilości ok. 3% w stosunku do składnika A.

W zakładach remontowych często brak jest możliwości precyzyjnego odmierzenia składników kompozytu. Zaistniała więc potrzeba opracowania kompozytu dwuskładnikowego, w którym będzie możliwość napełnienia obu składników kompozytu, a proporcje wagowe lub objętościowe składników będą wynosić jak 2:1, bez konieczności ich dokładnego odmierzenia.

Celem pracy było opracowanie i zbadanie właściwości eksploatacyjnych regeneracyjnych kompozytów metalopolimerowych na osnowie zmodyfikowanych żywic epoksydowych i związków aminowych o zmniejszonej reaktywności, stosowanych jako utwardzacze kompozytu, co pozwoliłoby na aplikację składnika podstawowego i utwardzającego w proporcji 2:1.

Przedmiot i metody badań

Przedmiotem badań były kompozyty na osnowie chemoutwardzalnej żywicy epoksydowej Epidian – 5 (E5) modyfikowanej aminą aromatyczną (4,4'-diaminodifenylosulfonem oznaczonym jako DDS). Ze względu na dużą lepkość układu, utrudniającą jednorodne zdyspergowanie innych składników kompozytu wprowadzono rozcieńczalnik aktywny w postaci krezolu glicydylowego. Do badań wybrano dwa typy zmodyfikowanej chemicznie żywicy Epidian-5, które różnią się ilością wprowadzonego czynnika modyfikującego. Modyfikację prowadzono w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, czujnik temperatury i doprowadzenie azotu, w którym umieszczano żywicę handlową Epidian 5. Zawartość reaktora ogrzewano do 100°C, a następnie dodawano różne ilości DDS i mieszano przez okres 3 h. Właściwości zmodyfikowanych żywic epoksydowych zastosowanych do przygotowania składnika podstawowego kompozytu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości zmodyfikowanych żywic epoksydowych

Symbol	Stosunek molowy DDS:E5	Zawartość rozcieńczalnika [%]	Liczba epoksydowa [mol/100g]	Lepkość, 25°C, [mPas]
E5DDS42	1:9	9,60	0,485	32 400
E5DDS43	1:15	5,78	0,497	30 600

Natomiast jako środek sieciujący zostały zastosowane produkty reakcji addycji trietylenotetraaminy z żywicami epoksydowymi. Syntezy prowadzono w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło i czujnik temperatury. Substraty ogrzewano do temperatury 60°C a następnie mieszano mechanicznie przez okres 2h dla adduktu 36 i 1,2h dla adduktu 37. Dla otrzymanych związków oznaczano liczby aminowe i lepkość. W tabeli 2 przedstawiono proporcje składników i właściwości utwardzaczy wytypowanych do zastosowania.

Tabela 2. Utwardzacze zastosowane do sieciowania kompozytów

Symbol	Stosunek molo- wy (N)H:E5	Zawartość DDS [%]	Lepkość, 25°C, [mPas]	Liczba aminowa, [mg KOH/g]
Addukt 36	20:1	0,23	3150	820
Addukt 37	20:1	0,23	2990	828

Wybrane zmodyfikowane żywice epoksydowe oraz utwardzacze wykorzystano do sporządzenia kompozytów, w których modyfikowane komponenty stosowano w różnych kombinacjach przedstawionych w tabeli 3. Pozwoliło to na wybór układu żywica – utwardzacz, pozwalającego na uzyskanie najlepszych właściwości eksploatacyjnych utwardzonego kompozytu regeneracyjnego.

Tabela 3. Układy epoksydowe zastosowane do przygotowania kompozytów metalopolimerowych

Symbol układu epoksydo- wego	Rodzaj zastosowanych komponentów	
	Składnik podstawowy	Składnik utwardzający
E5DDS42/A36	E5DDS42	Addukt 36
E5DDS42/A37	E5DDS42	Addukt 37
E5DDS43/A36	E5DDS43	Addukt 36
E%DDS43/A37	E5DDS43	Addukt 37

Do celów porównawczych sporządzono również kompozyt metalopolimerowy na podstawie niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzany trietylenotetraaminą (określany dalej jako kompozyt bazowy).

Właściwości kompozytów metalożywiczych w dużym stopniu zależą od odpowiednio dobranych napełniaczy proszkowych. Jako napełniacz metaliczny zastosowano proszek żelaza NC 100.24 firmy Hoegeness, posiadający 90% ziaren o wymiarach w zakresie 75–125 μm . Udział wagowy tego napełniacza w składniku podstawowym kompozytu wynosił 60%. Jako smary stałe o spójności anizotropowej, wpływające korzystnie na redukcję oporów ruchu oraz wzrost odporności kompozytu na zużycie, zastosowano grafit (średni rozmiar ziarna 5 μm) i dwusiarczek molibdenu (o rozmiarach 3–4 μm). Ich udział wagowy w kompozycie wynosił 4%. Napełniaczem włóknistym w ilości 0,5% były organiczne włókna poliamidowe w postaci pulpy o nazwie handlowej Kevlar typ 1F651.

Scharakteryzowane surowce zastosowano do przygotowania poszczególnych składników kompozytu regeneracyjnego, które bezpośrednio przed wykonaniem próbek modelowych mieszano w proporcjach składnika A i składnika B, wynoszących 2:1. Przy czym składnik A kompozytu stanowiła żywica epoksydowa modyfikowana aminą aromatyczną (4,4' diaminodifenylosulfonem) napełniona proszkiem żelaza o określonej granulacji, smarami stałymi i włóknami poliamidowymi. Natomiast składnik B kompozytu stanowił środek sieciujący, napełniony proszkiem żelaza w ilości 55%. Proces utwardzania kompozytów,

jak również kompozytu bazowego prowadzono w temperaturze pokojowej ok. 20°C przez siedem dni.

Właściwości wytrzymałościowe utwardzonych kompozytów zbadano w następującym zakresie:

- twardość Brinella (wg PN-EN ISO 2039-1:2004). Próbki poddawane badaniom wycinano z beleczek o wymiarach 150x15x10 mm, odlewanych beziśnieniowo w specjalnych formach,
- udarność (wg PN-EN ISO 179-1:2004). Badania prowadzono na próbkach o wymiarach 50x6x4 mm,
- wytrzymałość na odrywanie i ściskanie wyznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Intron (wg PN-EN ISO 604:2000).

Jako wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z pięciu pomiarów z wyznaczonym przedziałem ufności.

Charakterystyki tribologiczne opracowanych materiałów kompozytowych do regeneracji elementów łożysk ślizgowych wyznaczano wg normy ASTM D 2714 na maszynie tribologicznej T-05 typu rolka-kłosek, przy czym próbkę stanowiła rolka z nałożoną, utwardzoną i obrobioną za pomocą obróbki skrawaniem warstwą kompozytu, a kłosek wykonany był ze stopu łożyskowego – brązu.

Testy zrealizowano w następujących warunkach:

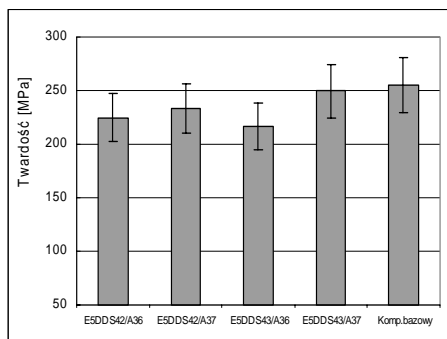
- nacisk 3 – 12 MPa,
- prędkość poślizgu 0,3 – 0,6 m/s,
- droga 2500 m,
- smarowanie jednokrotne smarem plastycznym ŁT4S3.

Dla każdego skojarzenia materiałowego prowadzono trzy biegi badawcze, a wyniki uśredniano obliczając jednocześnie przedział ufności, w którym znajduje się średnia arytmetyczna.

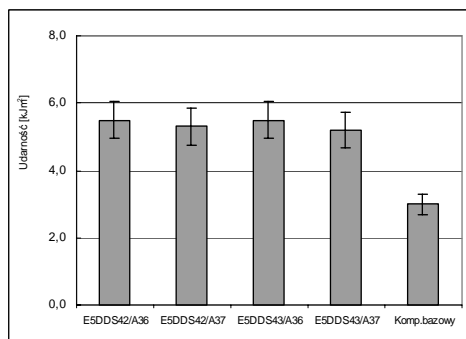
Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych kompozytów

Właściwości wytrzymałościowe opracowanych materiałów kompozytowych oceniano na podstawie pomiarów twardości, udarności oraz wytrzymałości na ściskanie i odrywanie. Wyniki badań przedstawiono na rys. 1–4.

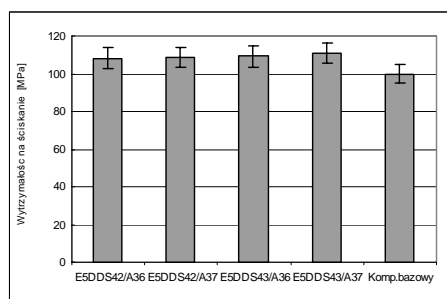
Zastosowane w badaniach zmodyfikowane układy epoksydowe, stanowiące osnowę kompozytów metalopolimerowych, wpływają w sposób zróżnicowany na właściwości wytrzymałościowe kompozytów. Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań właściwości wytrzymałościowych można stwierdzić, że dużą twardość kompozytów uzyskano dla układu epoksydowego żywica epoksydowa Epidian 5 modyfikowana aminą aromatyczną tj. 4,4'-diaminodifenylo-sulfonem (DDS), stosunku molowym 1:15 i zawartości rozcieńczalnika aktywnego 5,78% (E5DDS43) do sieciowania którego zastosowano addukt 37. Jest ona porównywalna z twardością kompozytu bazowego. Wszystkie badane materiały kompozytowe mają stosunkowo wysoką udarność powyżej 5 kJ/m²,



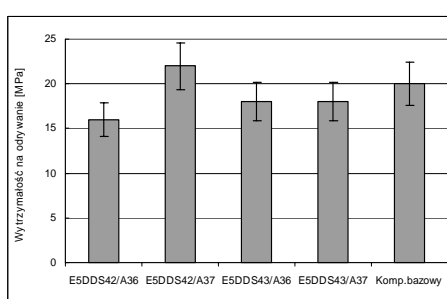
Rys. 1. Twardość badanych kompozytów



Rys. 2. Udarność badanych kompozytów



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie badanych kompozytów



Rys. 4. Wytrzymałość na odrywanie badanych kompozytów

jak również dużą wytrzymałość na ściskanie, około 110 MPa. Parametrami tymi przewyższają kompozyt na osnwie niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 sieciowanej trietylenotetraaminą, dla którego to kompozytu wartości odpowiednich parametrów wynoszą: wytrzymałość na ściskanie 100 MPa i udarność 2,3 kJ/m².

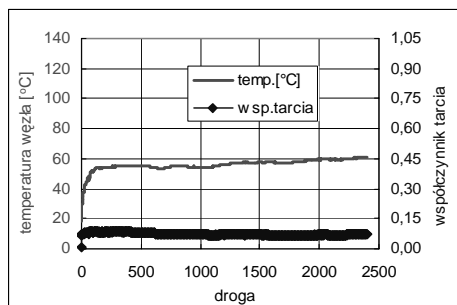
Parametrem określającym przyczepność kompozytów regeneracyjnych do materiału podłoża jest wytrzymałość na odrywanie. Wysoką wartością tego parametru charakteryzował się kompozyt metalopolimerowy opracowany na układzie E5DDS42/A37, przewyższając inne testowane materiały kompozytowe, w tym także kompozyt bazowy.

Prowadząc badania nad opracowaniem nowych układów epoksydowych i wykorzystując wyniki prac oraz doświadczenia uzyskane w czasie opracowywania wdrożonego i stosowanego w zakładach remontowych regeneracyjnego kompozytu metalopolimerowego przyjęto założenie, że twardość kompozytu stosowanego na warstwy wierzchnie łożysk ślizgowych nie może być mniejsza

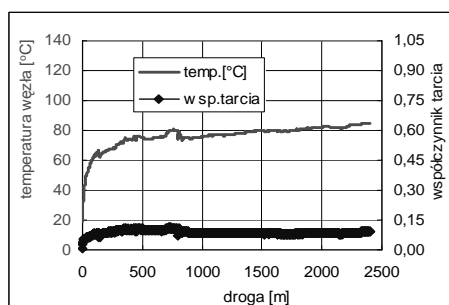
niż 250 MPa. Taka wartość tego parametru oraz wysoka wytrzymałość na ściskanie decydują o dużej odporności na zużycie i możliwości przenoszenia większych nacisków jednostkowych w regenerowanym łożysku ślizgowym. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że kryteria te spełnia najlepiej kompozyt sporządzony na układzie epoksydowym E5DDS43/A37. Kompozyt ten poddano dalszym kompleksowym badaniom tribologicznym przy zmiennych wymuszeniach mechanicznych.

Charakterystyki tribologiczne kompozytów

Badania tarciowo-zużyciowe wytypowanego kompozytu prowadzono na stanowisku badawczym typu rolka-kłosek, w którym doświadczalny węzeł tarcia imituje pracę łożyska ślizgowego. Na rys. 5, 6 przedstawiono przykładowe przebiegi zmian temperatury węzła i oporów ruchu skojarzenia kompozyt metalopolimerowy E5DDS43/A37–stop łożyskowy (brąz) dla różnych nacisków jednostkowych.



Rys. 5. Przebieg zmian temperatury węzła tarcia i współczynnika tarcia skojarzenia kompozyt E5DDS43/A37–stop łożyskowy ($p = 3 \text{ MPa}$, $v = 0,3 \text{ m/s}$)

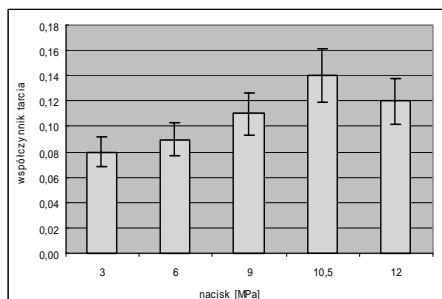


Rys. 6. Przebieg zmian temperatury węzła tarcia i współczynnika tarcia dla skojarzenia kompozyt E5DDS43/A37–stop łożyskowy ($p = 6 \text{ MPa}$, $v = 0,3 \text{ m/s}$)

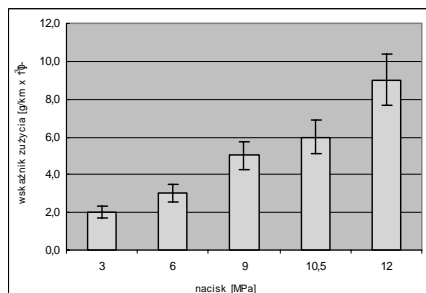
Na podstawie uzyskanych charakterystyk tribologicznych modelowego węzła tarcia można stwierdzić, że badane skojarzenie charakteryzuje się stosunkowo małymi oporami ruchu i niewysoką temperaturą pracy węzła tarcia. Zaobserwować można stosunkowo dobrą stabilność rejestrowanych parametrów, nie notowano niepożądanych skoków współczynnika tarcia i temperatury masowej klocka.

Zależność współczynnika tarcia od nacisków jednostkowych występujących w skojarzeniu kompozyt E5DDS43/A37–brąz przedstawiono na rys. 7. Analiza zarejestrowanych danych wskazuje, że opory ruchu rosną wraz ze wzro-

stem obciążenia w węźle tarcia, jednak przyrosty te są znacznie mniejsze w porównaniu ze wzrostem nacisków. Dla nacisków 12 MPa zanotowano niewielki spadek oporów ruchu, spowodowany prawdopodobnie pewną destrukcją powierzchniową kompozytu.



Rys. 7. Zmiany współczynnika tarcia w zależności od nacisków jednostkowych ($v = 0,3$ m/s)



Rys. 8. Wskaźnik zużycia kompozytu w zależności od nacisków jednostkowych ($v = 0,3$ m/s)

Analizując natomiast zmiany wskaźnika zużycia kompozytu E5DDS43/A37 w wyniku wzrostu nacisków (rys. 8) można zaobserwować, że wielkość zużycia rośnie ze wzrostem obciążenia węzła tarcia. Dwukrotny wzrost nacisków z 3 do 6 MPa powoduje tylko niewielki wzrost wskaźnika zużycia. Zdecydowany przyrost tego parametru można zaobserwować dla nacisków większych niż 10 MPa. Na podstawie uzyskanych charakterystyk tribologicznych i wielkości zużycia stwierdzono, że na podstawie zmodyfikowanych układów epoksydowych możliwe było opracowanie regeneracyjnego kompozytu metalopolimerowego o niskich oporach ruchu i stosunkowo wysokiej odporności na zużywanie. Ponadto skojarzenie kompozyt metalopolimery-brąz wykazuje wysoką stabilność rejestrowanych parametrów niezależnie od warunków prowadzenia testu. Cecha ta jest szczególnie pożądana, bo decyduje o trwałości skojarzenia tarcowego, w związku z powyższym materiał kompozytowy może spełniać funkcję warstw wierzchnich łożysk ślizgowych, pracujących w warunkach dużych nacisków jednostkowych i średnich prędkości poślizgu.

Podsumowanie

Zrealizowane prace badawcze wykazały, że istnieje możliwość opracowania nowego kompozytu metalopolimerowego na podstawie zmodyfikowanych układów epoksydowych. Kompozyt ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, małym współczynnikiem tarcia i wysoką odpornością na zużycie. Odporność na oddziaływania dynamiczne (udarność) i wytrzymałość na ściskanie opracowanego dwuskładnikowego kompozytu metalopoli-

merowego jest znacznie większa, a jego właściwości tribologiczne porównywalne z dotychczas wytwarzanym i stosowanym kompozytem regeneracyjnym. Właściwości takie uzyskano przez zastosowanie DDS i rozcieńczalnika do modyfikacji żywicy epoksydowej. Nowy rodzaj środka sieciującego o zmniejszonej reaktywności otrzymano w wyniku addycji trietylenotetraaminy i modyfikowanych żywic epoksydowych. Skorelowany z właściwościami osnowy i utwardzacza selektywny dobór napełniaczy metalicznych i dodatków funkcyjnych umożliwił wytworzenie dwuskładnikowego kompozytu metalopolimerowego, którego składniki można łączyć w proporcjach ilościowych 2:1, co znacznie uprościło proces przygotowania kompozytu do operacji regeneracyjnych bez pogorszenia właściwości eksploatacyjnych w warunkach słabo smarowanych łożysk ślizgowych.

Bibliografia

1. Zieliński J.: Blendy i kompozyty polimerowe. *Polimery* 2002, 5, 305–309.
2. Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: *Kompozyty Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.*
3. Śleziona J.: *Podstawy technologii kompozytów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.*
4. J.Wu, X.H. Cheng.: The tribological properties of Kevlar pulp reinforced epoxy composites under dry sliding and water lubricated condition. *Wear* 2006, 261 1293–1297.
5. Unal H., Mimaroglu A., Arda T.: Friction and wear performance of some thermoplastic polymers and polimer composites againts unsaturated polyester. *Applied Surface Science* 2006, 252, 8139–8146.
6. Starczewski L., Szumniak J.: Wpływ grafitu, BN, MoS₂ na kształtowanie się właściwości tribologicznych skojarzenia stal – termoutwardzalny kompozyt zawierający PTFE i Cu. *Tribologia* 2001, 3 429–436.
7. Hak Gu Lee, Seong Su Kim, Dai Gi Lee: Effect of compacted wear debirs on the tribological behavior of carbon/epoxy composites. *Composites Structures* 2006, 74, 136–144.
8. Janecki J., Dasiewicz J., Pawelec Z.: Funkcje komponentów i aspekty praktycznego stosowania regeneracyjnych kompozytów polimerowych. *Problemy Eksploatacji* 2003, 3, 147–156.

Recenzent:

Jan PIELICHOWSKI

Exploitation properties of the regenerative metal-polymer composite on the basis of modified epoxy resins

Key-words

Metal polymer composite, epoxy resin, amine curing agent, regeneration, tribological characteristic, mechanical properties.

Summary

In the article, the exploitation properties of the new metal-polymer composite obtained from the chemical modified complex epoxy resin - amine curing agent was characterized. As a composite matrix, chemical cured epoxy resin modified by aromatic amine (4,4'-diamino diphenyl sulphone DDS) was used. As a fillers, metallic powder with well defined granulation, organic aramid fibers and solid greases (graphite and molibden disulphur) were applicated.

The second component of composite was curing agent, obtained from addition reaction of a aliphatic polyamine with epoxy resins (modified by aromatic amine and filled with iron powder). For the compiled composite materials, the mechanical properties according to the Polish Standards were investigated. Tribological properties of composites were investigated on the block-on-ring wear tester T-05.

Compiled composite characterizes by high mechanical parameters, low friction coefficient and high tribological wear resistance. Corrected parameters of composite preparation enable application of basis component and curing agent in the stoichiometric proportion 2:1.