

УДК 621.744.37:667.637.2:678.046.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МОДИФИКАТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Докт. техн. наук, проф. ИВАШКО В. С.¹⁾, ВОРОНЦОВ А. С.²⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет,

²⁾Гродненский государственный университет имени Янки Купалы

В современном машиностроении широкое распространение получили покрытия на основе композиционных материалов, разработанные с применением олигомерных и смесевых матриц и минеральных дисперсных компонентов [1–3]. Номенклатура минеральных модификаторов и наполнителей лакокрасочных материалов (ЛКМ) непрерывно расширяется вследствие доступности сырья, практической неисчерпаемости его запасов и высокого технического эффекта применения [4]. Минеральные вещества в силу особенностей своего кристаллохимического строения способны формировать высокодисперсные частицы с высокой активностью в процессах взаимодействия с полимерными и олигомерными компонентами ЛКМ.

Такая активность частиц в ряде случаев обусловлена некомпенсированным зарядом с большим временем релаксации, который обеспечивает ориентацию макромолекул в граничном слое и формирование структуры с повышенной устойчивостью к воздействию эксплуатационных факторов [5, 6]. Введение активных частиц природных веществ в состав ЛКМ (геомодификаторов) качественным образом изменяет технологические параметры формирования покрытий из суспензий ЛКМ. Поэтому этот аспект требует комплексного изучения для обоснованного выбора компонентов с заданными механизмами модифицирующего действия.

Цель проводимых авторами испытаний состояла в исследовании особенностей структуры и технологических характеристик применяемых ЛКМ различного состава, модифициро-

ванных активными частицами различного состава и строения, подвергнутых термической обработке. В качестве объекта исследования были выбраны промышленно выпускаемая двухкомпонентная система марки ЭП-1236, состоящая из полуфабриката эмали на основе эпоксидной Э-41р (ТУ 6-10-607–75) и перхлорвиниловой ПСХ-ЛС (ОСТ 6-01-37–79) смол и аминного отвердителя-1,6 гексаметилендиамина (ГМДА), а также промышленная алкидная эмаль марки ПФ-266, выпускаемая ОАО «Лакокраска» согласно ТУ 6-10-822–84.

Для модифицирования совмещенных матриц и композиционных составов использовали природные силикаты различной структуры – трепел и бентонитовую глину. Модификатор вводили в состав матрицы в виде порошка с размером частиц 10–100 мкм и диспергировали с помощью диссольвера (диспергатора) типа R 41-25/4 (FDA) N_r 9621091/03 (NETZSCH).

Показатели служебных характеристик определяли согласно соответствующим методикам испытаний, ГОСТам. Покрытия наносили на металлические (сталь марок 08кп, 45, А00; медь М-1 и др.) и стеклянные подложки методами налива, окунания, пневматического и электростатического распыления.

Приготовление опытных партий лакокрасочных композиций осуществляли в краскоприготовительном отделении участка покраски ОАО «Белкард» и в НИЛ «Уникард». Экспериментальные испытания по отработке режимов формирования лакокрасочных композиций в производственном цикле осуществляли на промышленном оборудовании ОАО «Белкард»,

основанном на принципе электростатического распыления составов ЛКМ под действием высокого напряжения. Способ подачи лакокрасочных составов – центробежный.

Показатели цвета, внешнего вида покрытия, стойкости к воздействию моющих средств, укрывистости, блеска, износостойкости определяли по общепринятым методикам. Жизнеспособность эмалей определяли по рабочей вязкости готовой к употреблению эмали, измеряемой по ГОСТ 8420, и внешнему виду отвержденного покрытия.

В качестве базовых продуктов для сравнения использовали промышленно выпускаемые составы эмалей ЭП-1236, ЭП-158, ПФ-266 и АК-511 (производство ОАО «Лакокраска», г. Лида, Беларусь), а также эмали ЭП-1267 (производство ОАО «НИИ ЛКП с ОПМЗ «Виктория»», г. Хотьково, Россия).

Исследованы структура и параметры служебных характеристик покрытий на основе промышленно выпускаемых эмалей ПФ-266, ЭП-1236, модифицированных неорганическими компонентами различного состава и технологии получения: трепелом, кремнием, мраморной мукой, кальций- и фосфорсодержащими продуктами неорганического синтеза минеральных удобрений (фосфогипса), кальцийсодержащими продуктами нейтрализации кислот сред, применяемыми при производстве хрусталя.

Установлено, что при относительно небольшом содержании модификатора (до 2 мас. %) сохраняются оптимальные реологические параметры суспензий и удовлетворительные технические параметры по структуре поверхностного слоя. Одновременно наблюдали существенное увеличение параметров твердости и абразивостойкости полученных покрытий. Наиболее эффективным минеральным неорганическим наполнителем является трепел, включающий фракции каркасного (цеолиты) и слоистого (монтмориллонит) типов, подвергнутые термической обработке в диапазоне температур 423–1273 К. Термическая обработка частиц трепела приводит к процессам дегидратации и дегидроксиляции, обуславливающим характерные изменения в структуре.

Представляет интерес рассмотрение влияния минерального наполнителя (до и после

термоактивационной обработки) на поверхностное натяжение формируемого покрытия, поскольку от величины поверхностного натяжения в большой степени зависят диспергирующая и смачивающая способности матрицы, ее способность к растеканию по поверхности, адгезионные и декоративные характеристики покрытий.

В адгезионном слое молекулы пленкообразователя подвержены плоскостной ориентации, при этом формируется, как правило, менее совершенная структура, чем в массе полимерной пленки. По мере удаления от подложки степень ориентации и анизотропия пленок резко падают, а степень надмолекулярной организации полимера возрастает. Структурная неоднородность особенно заметна у покрытий, изготовленных из кристаллических полимеров. Из-за большого числа центров кристаллизации и малой подвижности макромолекул полимеров, связанной с ориентирующим действием твердой поверхности, возникают затруднения при кристаллизации макромолекул в граничном слое. Это явление не наблюдается в промежуточном и верхнем слоях: степень кристалличности там, как правило, больше, чем в граничном слое.

Введение в состав матрицы наполнителя уменьшает подвижность макромолекулы, поэтому при модифицировании эпоксидных матриц необходимо контролировать процентное содержание наполнителя. Наличие в составе композиционного ЛКМ в качестве наполнителя природного геосиликата позволяет стабилизировать процесс кристаллизации в эпоксидной матрице [7].

Большое содержание влаги в составах эпоксидного олигомера и наполнителя (до термообработки) [6] приводит к увеличению поверхностного натяжения, что объясняется влиянием на него свободной (не связанной с эпоксидной смолой) воды как компонента с более высоким поверхностным натяжением ($72,3 \text{ мДж/м}^2$ – для воды против 45 мДж/м^2 – для эпоксидных олигомеров).

Наличие чрезмерного содержания воды влияет и на реологические свойства ЛКМ (рис. 1). Такой характер изменений условной вязкости можно объяснить поверхностными особенностями строения трепела за счет умень-

шения влияния воды как компонента с более высоким поверхностным натяжением на реологические особенности лакокрасочных матриц. Это подтверждается результатами исследований других авторов [8].

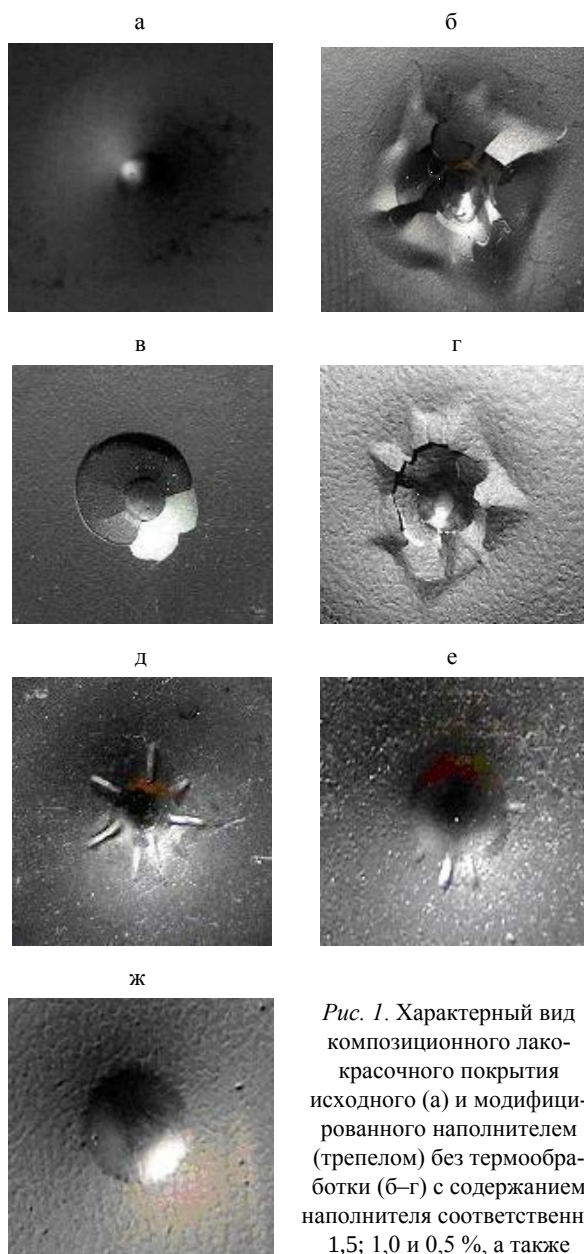


Рис. 1. Характерный вид композиционного лакокрасочного покрытия исходного (а) и модифицированного наполнителем (трепелом) без термообработки (б–г) с содержанием наполнителя соответственно 1,5; 1,0 и 0,5 %, а также

модифицированного наполнителем после термоактивационной обработки при температуре 1023 К (д–ж) с содержанием наполнителя соответственно 1,5; 1,0 и 0,5 %; высота падения бойка 50 см

Характер разрушения лакокрасочного покрытия в результате испытаний на прочность при воздействии ударных нагрузок (рис. 2) свидетельствует о значительном увеличении поверхностного натяжения.

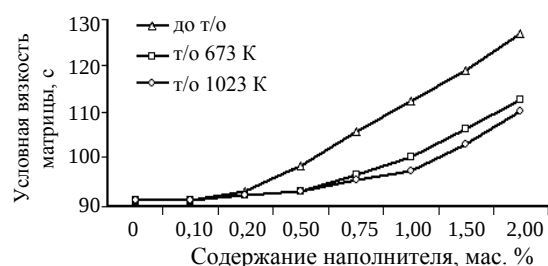


Рис. 2. Зависимость реологических характеристик эпоксидной матрицы от температуры обработки наполнителя

Введение в состав матрицы модификатора после термоактивационной обработки при температуре 1023 К в процентном соотношении 0,5–1,5 % существенно уменьшает вязкость композиции, что способствует снижению дефектности покрытия и уровня остаточных напряжений после его отверждения (рис. 2). Характер отверждения формируемых лакокрасочных покрытий в зависимости от вида термообработки природного наполнителя (трепела), входящего в состав эпоксидно-перхлорвини-

Таблица 1
Влияние термообработки наполнителя на твердость формируемого лакокрасочного покрытия на основе ЭП-1236 при содержании его 1 мас. %

Время отверждения, ч	Твердость по маятниковому прибору, о. е.		
	Исходная матрица	Исходная матрица + наполнитель до т/о	Исходная матрица + наполнитель после т/о при 673 К
6	0,36	0,38	0,40
8	0,41	0,44	0,50
10	0,49	0,53	0,56
12	0,58	0,58	0,68
24	0,61	0,59	0,71
36	0,61	0,60	0,72

ЛКМ с наполнителем (1 мас. %) без термоактивации быстрее достигает значений максимальной твердости, чем ЛКМ с термообработанным наполнителем, что указывает на каталитическое действие воды. Обработка под действием высоких температур исследуемого природного силиката (трепела) перед введением в матрицу (на основе эпоксидной смолы) позволяет уменьшить поверхностное натяже-

ние в покрытии, повышает твердость покрытия на 15–20 % по сравнению с твердостью ненаполненной трепелом матрицы.

**Сравнительные характеристики
лакокрасочных материалов ЭП-1236 и ПФ-266,
модифицированных двумя видами наполнителей**

Наименование образца	Содержание наполнителя, %	Условная вязкость, с	Степень перетира, мкм, не более	Условная рабочая вязкость, с	Условная рабочая вязкость по истечении 24 ч, с
ЭП-1236 исх.	–	60	35	21	30–32
ЭП-1236 + Б _м	0,5	80	60	20	27
ЭП-1236 + Б _м	1,0	140	80	20	28
ЭП-1236 + Б _м	2,0	110	60	20	28
ЭП-1236 + Б _{мто}	0,5	90	55	20	22
ЭП-1236 + Б _{мто}	1,0	87	70	20	21
ЭП-1236 + Б _{мто}	2,0	90	80	20	24
ПФ-266 исх.	–	61	40	30–32	Изменяется незначительно: 34–36
ПФ-266 + Б _м	0,5	73	35	30–32	
ПФ-266 + Б _м	1,0	72	40	30–32	
ПФ-266 + Б _м	2,0	79	40	30–32	
ПФ-266 + Б _{мто}	0,5	67	30	30–32	
ПФ-266 + Б _{мто}	1,0	64	35	30–32	
ПФ-266 + Б _{мто}	2,0	74	40	30–32	

Примечание. Исх. – исходная эмаль; Б_м – бентонитовая глина; Б_{мто} – бентонитовая глина после термообработки.

Таким образом, термообработка природного силиката (трепела) в температурном интервале от 353 до 1273 К вызывает изменения в структуре наполнителя, что может быть связано с потерей из объема воды (адсорбционной, кристаллизационной и др.). Благодаря термообработке у трепела наблюдаются структурные изменения, которые приводят к изменению показателей физико-механических характеристик наполнителя, что оказывает неаддитивное воздействие на формирование покрытий из жидкофазных составов, придавая им характеристики, превосходящие базовые (в отсутствии или в присутствии наполнителя без термоактивационной обработки).

Существенный эффект модифицирования базовых ЛКМ неорганическими компонентами достигается и при введении в их состав органо-бентонита – бентонитовой глины Б_м, модифицированной углеводородами на стадии отбели-

вания растительного масла (стеаринами, восками, ненасыщенными жирными кислотами), и модифицированной бентонитовой глины, подвергнутой высокотемпературной обработке при 873 К в течение 2 ч, – Б_{мто}. Введение модификаторов Б_м и Б_{мто} в количестве 0,5–5,0 мас. % в составы эмалей на основе пентафталева (ПФ-266) и эпоксидной (ЭП-1236) смол позволяет сохранить требуемые параметры условной рабочей вязкости, степени перетира, адгезионной прочности при временном увеличении твердости покрытия (табл. 3).

Наполнитель вводили в состав готовой эмали ПФ-266 и полуфабриката эмали ЭП-1236 в соответствии с определенными концентрациями содержания компонентов. Желательность диспергирования одного образца на основе эмали ЭП-1236 составляла 25 мин при скорости вращения вала 1500 об/мин. Желательность диспергирования одного образца на основе эмали ПФ-266 составляла 25 мин при скорости вращения вала 1800 об/мин.

Согласно полученным там на стадии жидкой фазы можно отметить следующие изменения:

1) увеличение условной вязкости полуфабриката ЭП-1236 и ПФ-266 (табл. 2, 3);

2) при выбранных условиях диспергирования наполнители лучше диспергировались в алкидной эмали, чем в смеси эпоксидной и перхлорвиниловой смол (табл. 2, параметр степени перетира);

3) при хранении в одинаковых условиях по истечении 24 ч отмечен факт стабилизации реологических характеристик для эмали ЭП-1236 при введении модифицированного термообработанного наполнителя.

При модифицировании ЛКМ на основе эпоксидно-перхлорвиниловых смол глинами отмечалось уменьшение твердости покрытий, увеличение массовой доли нелетучих компонентов, ухудшение прочности пленки при уда-

ре и нестабильность адгезионной прочности

пленки к металлическим подложкам (табл. 3).

Таблица 3

Характеристики покрытий на основе эмали ЭП-1236, исходной и модифицированной частицами глины

Наименование показателя	Норма по ТУ	Результаты измерений						
		ЭП-1236 исх.	ЭП-1236 + + Б _м 0,5 %	ЭП-1236 + + Б _м 1,0 %	ЭП-1236 + + Б _м 2,0 %	ЭП-1236 + + Б _{мто} 0,5 %	ЭП-1236 + + Б _{мто} 1,0 %	ЭП-1236 + + Б _{мто} 2,0 %
Цвет пленки эмали	Черный	Черный	Черный	Черный	Черный	Черный	Черный	Черный
Внешний вид пленки	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует
Массовая доля нелетучих компонентов, %	36 ± 3	38,0	38,5	41,0	45,0	38,5	40,0	40,5
Адгезия, балл	1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-1	1-1-4-4	1-1-4-4
Твердость пленки по ТМЛ (маятник А), о. е., не менее	0,38	0,40–0,42	0,30–0,34	0,29–0,31	0,28–0,29	0,33–0,34	0,31	0,27
Прочность пленки при ударе, см, не менее	50	50	Менее 10	Менее 10	Менее 10	Менее 10	50	Менее 10
Толщина, мкм	на удар	20–22	20	35	16	25	18	19
	адгез.	80–100	140	95	155	115	90	125
	твёрд.	20–25	45	50	30	55	30	50
	истир.	100	95	150	130	135	65	105

При модифицировании ЛКМ на основе алкидных эмалей на примере ПФ-266 можно отметить, что:

1) вводимые наполнители не оказывают существенного влияния на внешний вид и цвет пленки, находящийся в пределах допустимых отклонений, установленных контрольными образцами цвета;

2) наблюдается незначительное увеличение массовой доли нелетучих компонентов, которые находятся в диапазоне содержания согласно нормам, предусмотренными ТУ;

3) отмечено незначительное уменьшение блеска пленки почти для всех концентраций содержания наполнителей;

4) по отношению к исходной эмали ПФ-266 наблюдается увеличение твердости пленки.

На основании проведенных исследований разработаны модифицированные составы ЛКМ для защиты автотракторной техники от коррозионно-механического изнашивания [9, 10].

ВЫВОД

Термическая обработка дисперсных частиц природных модификаторов различного состава и строения приводит к изменению их структуры и активности в процессах взаимодействия

с минеральными компонентами лакокрасочных материалов на основе олигомерных и смесевых матриц. Активированные высокодисперсные частицы при оптимальном содержании повышают параметры деформационно-прочностных и адгезионных характеристик покрытий, сформированных методом пневмораспыления суспензий. Термообработанные дисперсные наполнители повышают твердость покрытий на 15–20 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский, Ю. А. Органобентонит – эффективная добавка при производстве лакокрасочных и других отделочных материалов / Ю. А. Бродский, И. З. Файнштейн // Промышленность России. – 2000. – № 8. – С. 38–41.
2. Верхованцев, В. В. Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий / В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 20–23.
3. Верхованцев, В. В. Функциональные добавки для оксидных лакокрасочных материалов / В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 11. – С. 32–33.
4. Дегтярев, В. В. Новые наполнители ЗАО «ГЕОКОМ» серии «СУПЕР» / В. В. Дегтярев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – № 10. – С. 28–29.
5. Модельные представления о механизме модифицирования полимеров слоистыми силикатами / В. А. Лиопо [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2005. – Т. 49, № 6. – С. 110–114.

6. Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители / Л. С. Пинчук [и др.] // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 2. – С. 38–42.

7. Толстая, С. Н. Классификация поверхностно-активных модификаторов по эффективности их действия в наполненных полимерах / С. Н. Толстая // Композиционные полимерные материалы. – 1986. – Вып. 30. – С. 58–61.

8. Шапошник, С. Ш. Изучение внутренних напряжений и адгезии эпоксидных покрытий на основе смолы ЭД-5, отвержденных метафенилендиамином / С. Ш. Шапошник, В. И. Чапурин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – № 1. – С. 23–24.

9. Воронцов, А. С. Особенности технологии формирования лакокрасочных покрытий на металлических поверхностях горного оборудования методом электростатического нанесения / А. С. Воронцов, Г. А. Костюкович, Г. Н. Горбачевич // Горная механика. – 2006. – № 1. – С. 50–52.

10. Воронцов, А. С. Влияние термоактивации природных силикатов на свойства композиционных материалов на основе эпоксидных матриц / А. С. Воронцов, В. А. Струк // Горная механика. – 2006. – № 2. – С. 97–104.

Поступила 28.02.2012

УДК 621.793

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОПОКРЫТИЯ НА СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ: АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Акад. НАН Беларуси ВИТЯЗЬ П. А.¹⁾,
доктора техн. наук, профессора КОВАЛЕВСКИЙ В. Н.²⁾, ПИЛИНЕВИЧ Л. П.²⁾,
канд. техн. наук, доц. КОВАЛЕВСКАЯ А. В.²⁾, инженеры ГРИГОРЬЕВ С. В.²⁾, ЖУК А. Е.²⁾,
канд. техн. наук ФОМИХИНА И. В.³⁾, инженеры ШЕКО Г. А.³⁾, БЕДЕНКО А. С.³⁾*

¹⁾НАН Беларуси,

²⁾Белорусский национальный технический университет,

³⁾ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси

Состояние проблемы. Перспективы использования пористых порошковых материалов (ППМ) для очистки агрессивных сред связаны с разработкой керамических и композиционных материалов. ППМ характеризуются рядом структурных и эксплуатационных параметров [1, 2], которые во многом определяются свойствами исходных порошков и технологическими процессами их изготовления. Разработанные ППМ из карбида кремния нашли применение при изготовлении фильтров для дизельных двигателей. Однако керамические фильтры имеют низкие термостойкость и прочность на ударную нагрузку, ограничения по форме. Более дешевые сферические порошки коррозионностойких сталей используют для изготовления фильтров, спекание которых возможно в условиях упруго-

пластической подпрессовки. Фильтры из сферических порошков обладают открытой пористостью, проницаемостью, подвергаются регенерации, но уступают керамическим по стойкости в агрессивных средах, прочности при повышенных температурах [2].

Проблемы изготовления ППМ связаны с низкой формуемостью сферических порошков высоколегированной стали, ограничениями, диктуемыми гетеродиффузией при спекании, низкой активностью поверхности ввиду присутствия в ней хрома, невозможностью получения ППМ методом свободной засыпки, когда пористость составляет 35–37 %. Высокая потребность в фильтрах из сферических порошков коррозионностойкой стали определила необхо-