

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА СМЕСЕВЫХ МАТРИЦАХ ДЛЯ АВТОКОМПОНЕНТОВ

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

¹⁾Белорусский национальный технический университет,

²⁾Гродненский государственный университет имени Янки Купалы

Ресурс функциональных автоагрегатов (карданных валов, тормозных камер, амортизаторов и др.) в значительной мере определяется эффективностью использованных конструкторских, материаловедческих и технологических решений, позволяющих снизить неблагоприятное воздействие эксплуатационных факторов на интенсивность коррозионно-механического изнашивания. Важное место в номенклатуре оптимизационных решений принадлежит композиционным покрытиям различного функционального назначения, номенклатура которых в настоящее время не полностью удовлетворяет требованиям инновационной продукции и нуждается в совершенствовании и развитии на базе последних достижений материаловедения и технологии композиционных материалов на высокомолекулярных матрицах [1–3]. При разработке технологии формирования функциональных покрытий из суспензий и расплавов полимерных композиций с применением технологий воздушного распыления и псевдооживления многие авторы [3–8] рекомендуют комплексный подход, учитывающий особенности состава, структуры, электрофизических и реологических параметров, характеризующих каждый компонент формируемой системы: олигомерную или полимерную матрицу, дисперсный функциональный модификатор, технологическую среду и металлическую подложку.

Ранее выполненные исследования [7–10] свидетельствуют об определяющем влиянии энергетических параметров поверхностного слоя твердых тел на интенсивность адсорбционного взаимодействия с компонентами окружающей среды. В связи с изложенным их целью являлось определение влияния энергетического состояния дисперсных частиц модификаторов, находящихся в наносостоянии, на процессы образования заряженной капельной фазы и ее трансформирования на заряженной под-

ложке для снижения коррозионно-механического изнашивания деталей автокомпонентов.

В качестве смесевых матриц при получении покрытий методом пневмораспыления суспензий использовали промышленно выпускаемые и широко применяемые в производстве эмали холодного и горячего отверждения на основе олигомеров эпоксидных и полиэфирных смол и перхлорвиниловой смолы марок ЭП-1236, ПФ-266 и других, которые производит ОАО «Лаккокраска».

Для модифицирования применяли дисперсные порошки термопластичных полимеров: полиамида 6 (ПА 6) производства ОАО «Гроднохимволокно», полиамида 11 (ПА 11, Rilsan) производства ELF ATOCHEMI, полиолефинов (полиэтилена НД, ВД, полипропилена ПП, сополимера этилена и винилацетата – СЭВА) производства ОАО «Полимир» и предприятий РФ в состоянии промышленной поставки. В отдельных экспериментах использовали порошки, полученные криогенным измельчением гранулированных полуфабрикатов на оригинальной установке.

Для модифицирования базовых полимерных и полимер-олигомерных матриц использовали дисперсные частицы минеральных и синтетических полуфабрикатов: глины, трепела, кремния, мрамора, шунгита, ультрадисперсных продуктов взрывного синтеза с отрицательным кислородным балансом (УДАГ), ультрадисперсных продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена (УПТФЭ) в состоянии промышленной поставки или после диспергирования на установке серии «Млын» (Белорусско-Российский университет, г. Могилев).

Покрытия на металлических подложках (ст45, ст08кп, А00, медь М-1 и др.) формировали методом псевдооживленного слоя с последующим оплавлением, окунанием и распылением

суспензий пигментов, наполнителей и модификаторов в растворах связующих. Оценку технологических параметров процесса распыления осуществляли на лабораторной установке.

Энергетические характеристики модификаторов оценивали с применением методов термостимулированных токов (ТСТ) (ОДО «Микротестмашины»), параметры деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик покрытий – по стандартным методикам.

В исследованиях авторов использована физическая модель получения на поверхности металлических поликристаллических подложек электрически заряженных участков, которые формируют зарядовую мозаику [9]. Эта зарядовая мозаика может быть как в объеме, т. е. существует внутри поликристаллического образца, так и на его поверхности. При этом образец остается электронейтральным.

Наличие этих зарядов, участков с разноименным зарядом оказывает существенное влияние на механизмы и кинетику формирования граничных слоев в металлополимерной системе (МПС) «покрытие – металлический субстрат». Одним из следствий этого влияния является наличие в граничном слое покрытия локальных областей с различающимися параметрами адгезионного взаимодействия, которые обуславливают механизмы реализации защитного действия покрытия в различных условиях эксплуатации МПС. Очевидно, что одним из эффективных направлений регулирования параметров электрофизических характеристик компонентов МПС «покрытие – субстрат» является использование компонентов с заданным энергетическим потенциалом.

Влияние геометрических параметров частицы и технологии их получения на ее энергетическое состояние убедительно показано в [6–10]. Независимо от используемого принципа получения наночастицы (до 100 нм) – конденсирование на активных центрах, в том числе зародышах при синтезе из компонентов, разmol – существует некоторая критическая величина L_n , при достижении которой у частиц проявляются характерные свойства наносостояния.

Наночастицы с повышенной энергией поверхностного слоя независимо от формы оказывают более эффективное влияние на толщину граничных слоев в нанокпозиционных материалах на основе полимерных и олигомерных матриц. В матрице обеспечивается синергетиче-

ский эффект повышения параметров деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик покрытий, сформированных из расплавов или суспензий композитов.

Традиционно дисперсные частицы функциональных компонентов в распыляемой суспензии считают инертными, не оказывающими влияния на механизм формирования и устойчивость капельной фазы. Проведенные исследования показали, что переход дисперсной твердой частицы в наносостояние сопровождается изменением параметров энергетических характеристик, прежде всего поверхностной энергии, и образованием нескомпенсированного заряда с большим временем релаксации. Модельные эксперименты с образцами из типичного представителя слоистых минералов, наиболее широко применяемых в качестве функционального модификатора композиционных материалов для защитных покрытий (глинистых минералов, талька, слюды), показали, что ювенильная поверхность характеризуется повышенными значениями дисперсионной и полярной составляющих, что обусловлено образованием зарядовой мозаики с размерами участков, существенно превосходящими размеры кристаллической решетки.

Таким образом, наноразмерная частица модификатора, введенная в состав композиционного материала на основе раствора олигомера или смесей полимеров и олигомеров, является центром кластерной структуры, сформированной из макромолекул связующего и молекул растворителя (разбавителя). Ориентирующее действие частицы адсорбента с нескомпенсированным зарядом на полярные и поляризуемые молекулы адсорбента оказывает существенное влияние на устойчивость суспензии и ее технологическую живучесть.

В технологии формирования защитных покрытий пневмораспылением наибольшую эффективность имеют методы электростатического напыления, обеспечивающие повышенные показатели служебных характеристик в сочетании с более низким удельным расходом композиционного материала на единицу площади субстрата. Традиционный подход к описанию кинетики осаждения распыляемой суспензии в электростатическом поле рассматривает механизмы формирования высокодисперсной капельной фазы с заданным поверхностным зарядом, ее осаждения на субстрат и коалесценции. При этом влияние энергетического состояния дисперсных частиц модификаторов, находя-

щихся в наносостоянии, на процессы образования заряженной капельной фазы и ее трансформирования на заряженной подложке не учитывалось, хотя в ряде исследований [7–10] обоснована вероятность формирования структур с высокой степенью упорядочения, обусловленного действием энергетического поля частицы на периферийные молекулы раствора или расплава матрицы.

Для описания структуры капельной фазы, образующейся при пневмораспылении модельной частицы, представляющей собой суспензию наночастиц в растворе олигомерного связующего, использовали кластерный подход [9, 10] для анализа электрической конвекции слабопроводящих жидкостей. Молекулы раствора олигомера, попадая в электрическое поле наночастицы, могут поляризоваться и, вступая во взаимодействие с нескомпенсированным зарядом, образуют структуру «наночастица – слой диполей». Внешняя оболочка этой структуры формирует новый слой диполей вплоть до образования некоторого равновесного формирования, названного «зарядовым кластером». Число молекул, входящих в зарядовый кластер, оценивали из следующих приближений:

1) взаимодействие поляризованных дипольных молекул жидкости, расположенных вокруг ядра, описывается сферической симметрией;

2) распределение углов $P(\alpha)$ между радиусом-вектором, исходящим из центра, и дипольным моментом молекулы, подчиненной закону Гаусса с дисперсией σ ;

3) распределение углов между диполями n -го и $(n + 1)$ -го слоев аналогично распределению углов для первого слоя.

Образующиеся на поверхности сферической наночастицы молекулярные слои характеризуются зависимостью $\sigma = f(n)$, где σ – дисперсия распределенных углов; n – число адсорбированных слоев.

Определим распределение углов между диполями n -го слоя и радиальным направлением при условии, что $\alpha_{n,k}$ – угол между диполями n -го и k -го сферических слоев. Тогда распределение $P(\alpha)$ имеет вид:

- для первого слоя

$$P(\alpha_1) = 1/((2\pi)^{1/2}\sigma)\exp(-(\alpha_1^2)/2\sigma^2); \quad (1)$$

- для второго слоя

$$P(\alpha_2) = \int_{-\pi}^{+\pi} P(\alpha_1)P(\alpha_{21})d\alpha_1; \quad (2)$$

- для n -го слоя

$$P(\alpha_n) = 1/((2\pi)^{1/2}\sigma_n)\exp(-(\alpha_n^2)/2\sigma_n^2); \quad (3)$$

где $\sigma_n = n^{1/2}\sigma$.

Если принять, что последний слой кластера характеризуется дисперсией угла $\sigma_n = \pi$, то число молекулярных слоев в зарядовом кластере определяется выражением $n = (\pi/\sigma)^2$, и в приближении сферической формы можно оценить число молекул в кластере

$$N = 4\pi(nr)^3\rho/3m, \quad (4)$$

где ρ – плотность вещества; m – масса одной молекулы; r – эффективный радиус молекулы (размер диполя).

Анализ полученных выражений позволил произвести численную оценку значений параметров σ и n и определить размерные границы упорядоченных структур в суспензиях лакокрасочных материалов.

Проведенные исследования показали, что кинетика формирования наноконпозиционного функционального покрытия на металлических субстратах определяется совокупным действием энергетических параметров подложки, капельной фазы распыляемой суспензии и наночастицы модификатора, которые оказывают влияние на процессы диспергирования жидкофазной системы, устойчивость воздушной дисперсии, взаимодействие с поверхностным слоем, растекание и коалесценцию. Очевидно, что функциональное действие энергетических параметров всех компонентов металлополимерной системы на свойства формируемого покрытия проявляется на различных стадиях технологического процесса: получения гомогенной суспензии и ее седиментационной стабильности, распыления суспензии воздушным потоком заданных параметров, осаждения капельной фазы на металлическом субстрате, коалесценции и образования слоя суспензии с минимальным числом дефектов, удаления технологических сред и образования защитного покрытия с заданными параметрами служебных характеристик (адгезионных, деформационно-прочностных, декоративных, электроизоляционных и т. п.).

Регулирование диапазона значений энергетических параметров компонентов металлополимерной системы (металлического субстрата, наноразмерного модификатора, капельной фа-

зы) возможно на различных стадиях формирования покрытия. Например, активность наночастиц в процессах адсорбционного взаимодействия с матрицей зависит от состава полуфабриката и технологии его диспергирования и активации. Энергетическое состояние поверхностного слоя металлического субстрата изменяется при различных видах химического, электрохимического и деформационного воздействий: фосфатированием, электрохимическим осаждением текстурированного подслоя, формированием текстуры механическим воздействием

(дробеструйной обработкой, пластическим деформированием). Управляя параметрами пневмораспыления, изменяют величину и зарядовое состояние капельной фазы, которая обеспечивает формирование гомогенного покрытия.

Данные выводы подтверждают результаты исследования коллоидной стабильности композиций на основе олигомерных и смесевых матриц, содержащих инертные и активные частицы модификаторов, а также характерные закономерности пневмораспыления суспензий (рис. 1).

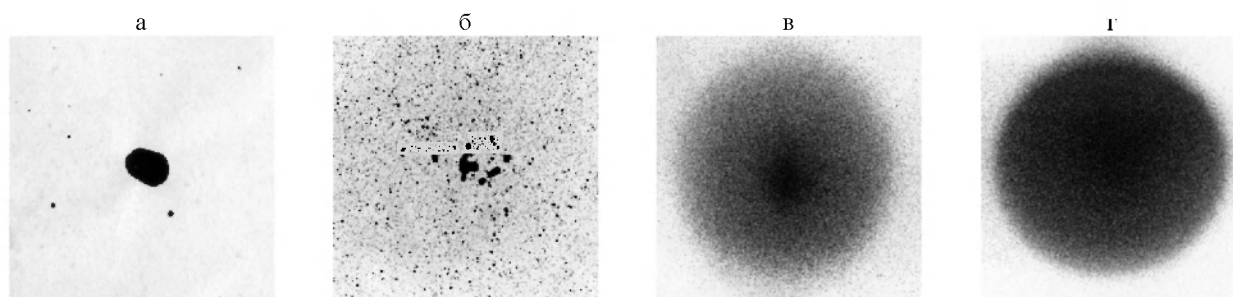


Рис. 1. Характерная структура проекции на металлическом субстрате факела, получаемого пневмораспылением суспензии на основе эпоксидного олигомера и перхлорвиниловой смолы без действия электростатического потенциала (а, б), при наложении потенциала (в, г), при наличии (б, г) и отсутствии (а, в) наночастиц силикатов

Таким образом, при разработке технологии формирования функциональных покрытий методом электростатического распыления суспензий компонентов в смеси растворителей важнейшее значение принадлежит энергетическим характеристикам компонентов металлополимерной системы.

Структура граничного слоя композиционного покрытия на подготовленном субстрате существенным образом зависит от кинетических закономерностей растекания и монолитизации капельной фазы, образованной из суспензий или расплавов полуфабриката, нанесенных с применением технологий пневмораспыления или псевдооживления.

Важную роль в формировании нанокомпозиционного слоя с оптимальными параметрами служебных характеристик (адгезионных, триботехнических, защитных) играет корреляция характеристик диспергированных фрагментов с характеристиками металлического субстрата.

При использовании операции гомогенизации энергетических параметров поверхностного слоя подложки путем нанофосфатирования, осаждения металлического подслоя с однородной фазовой и кристаллофизической структурой, текстурирования с применением дефор-

мирующих воздействий при прокатке, дробеструйной обработке или обработке игольчатой фрезой определяющим становится фактор зарядовой структуры капельной фазы, которая формируется из суспензии или расплава нанокомпозиционного полуфабриката.

Оптимизированы электрофизические параметры ЛКМ, наносимых на металлический субстрат с применением электростатического поля из суспензий, приготовленных на различных растворителях (табл. 1 и 2, рис. 2).

Таблица 1
Оптимальные параметры состава ЭП-1236 для покрытий, формируемых электростатическим напылением

Характеристика	Параметр
Условная вязкость по ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с	15–20
Поверхностное натяжение, мН/м	23–28
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10^6 – 10^7
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	6–10

Таблица 2
Электрофизические характеристики ЭП-1236 с различным составом системы «растворитель – разбавитель»

Состав системы	Электрофизическая
----------------	-------------------

«растворитель – разбавитель»	характеристика	
	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц
Ортоксилол	$1,80 \cdot 10^9$	2,100

Растворитель РЭС-5107	$3,00 \cdot 10^9$	3,065
Растворитель 648	$1,28 \cdot 10^7$	11,830
648:РЭС-5107 = 1:1	$2,70 \cdot 10^6$	7,450
648:РЭС-5107 = 1:3	$5,85 \cdot 10^6$	5,250
648:ортоксилол = 2:3	$3,10 \cdot 10^6$	7,940

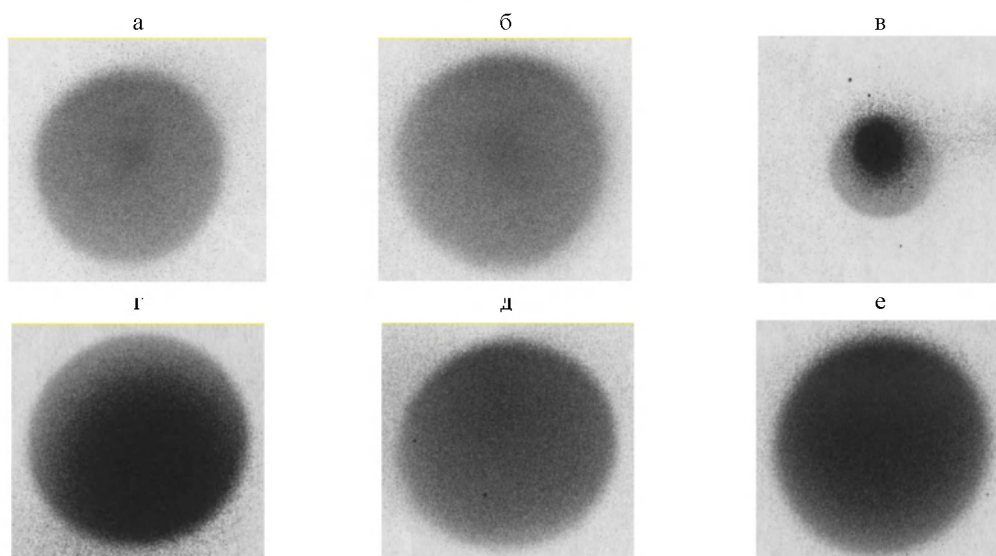


Рис. 2. Характерная структура проекций факела ЛЖМ на основе двухкомпонентного связующего марки ЭП-1236 при использовании различных растворителей: а – 648; б – Р-5А; в – РЭС-5107; г – РЭС-5107:648; д – ортоксилол:648; е – 648:РЭС-5107

Проведенные исследования позволили разработать рекомендации по обоснованному выбору компонентов системы «растворитель – разбавитель», применяемые в технологии электростатического нанесения покрытий из лакокрасочных материалов на основе совмещенных матриц.

На основе промышленно выпускаемых лакокрасочных материалов холодного и горячего отверждения, содержащих бинарную олигомерполимерную (ЭП-1236, ЭП-1267) и одинарную полимерную (эмаль ПФ-266) матрицы, предложены составы композиций, обладающие в 1,5–2 раза более высокой твердостью и абразивостойкостью, в частности, кварцевого песка по сравнению с отечественными и импортными аналогами при сохранении заданных параметров адгезионных и защитных характеристик.

Повышали твердость за счет введения дисперсных частиц как минеральных (глины, трепела, кремния, мраморной муки), так и синтетических (полученных измельчением при криогенных температурах полимерных полуфабрикатов).

Лучшие результаты получены для полиамида ПА-6210/310 (низковязкий) и СЭВА (сополимер ацетилена и винилацетата) с дисперс-

ностью порошков около 50 мкм и их концентрацией не более 2 мас. %, а также для бинарной эпоксидно-перхлорвиниловой композиции ЭП-1236 (ТУ 2312-027-27524984–2003) и одинарной пентафталевой ПФ-266 (ТУ 6-10-822–84) производства ОАО «Лакокраска».

Как модифицированные составы можно выделить, например, ЭП-1236 + 2 мас. % наполнителя трепела с дисперсностью 40–50 мкм и ПФ-266 + 1 мас. % мраморной муки с дисперсностью наполнителя 40–50 мкм. При использовании синтетических частиц полимеров лучше всего в составе ЭП-1236 показал себя наполнитель СЭВА в количестве 2 мас. %.

Важным является показатель дисперсности, который не должен превышать 50 мкм.

Разработанные составы обеспечивают эффективную защиту автомобильных агрегатов повышенного эксплуатационного ресурса (карданных валов автотракторной и сельскохозяйственной техники, тормозных камер грузовых автомобилей, амортизаторов) от коррозионно-механических повреждений компонентами окружающей среды.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ физико-химических и технологических аспектов формирования защитных покрытий на основе смесевых матриц позволил установить роль энергетического фактора в образовании структуры с оптимальными параметрами эксплуатационных характеристик, заключающихся в увеличении прочностных показателей (абразивостойкость) сформированных покрытий в 1,5–2 раза и защитных антикоррозионных характеристик, не менее чем в три раза превосходящих отечественные и импортные аналоги функциональных покрытий для автокомпонентов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Карданные** передачи: конструкции, материалы, применение / В. И. Кравченко [и др.]; под ред. В. А. Струка. – Минск: Тэхналогія, 2006. – 523 с.
2. **Кравченко, В. И.** Структура и технология композиционных материалов для конструкций карданных передач серии «Белкард-2000»: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / В. И. Кравченко. – Гродно, 2001. – 140 с.
3. **Амирова, Л. М.** Эпоксидные лакокрасочные материалы для расслаивающихся покрытий / Л. М. Амирова, К. А. Андрианова, А. Ф. Магсумова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – № 5. – С. 3–6.
4. **Верхоланцев, В. В.** Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий / В. В. Верхоланцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 20–23.
5. **Довгяло, В. А.** Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров / В. А. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Минск: Наука и техника, 1992. – 256 с.
6. **Стокозенко, В. Н.** Нанотехнологии сегодня и завтра / В. Н. Стокозенко // Промышленная окраска. – 2006. – № 3. – С. 22–24.
7. **Струк, В. А.** Ультрадисперсные кластеры синтетического углерода как активный модификатор полимерных материалов / В. А. Струк, А. А. Скаскевич, М. М. Ревяко // Доклады НАН Беларуси. – 1999. – Т. 43, № 5. – С. 119–121.
8. **Суздалев, И. П.** Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздалев. – М.: Ком Книга, 2006. – 592 с.
9. **Композиционные** материалы на основе совмещенных матриц для защитных покрытий / Л. В. Ахмадиева [и др.]; под науч. ред. В. А. Струка. – Гродно: ГТАУ, 2009. – 532 с.
10. **Авдейчик, С. В.** Введение в физику наноконпозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдейчик [и др.]; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно: ГТАУ, 2009. – 439 с.

Поступила 28.02.2012