

На основании полученных результатов вычислений можно заключить, что точка контакта зуба солнечного колеса лежит на его вогнутой поверхности и достаточно удалена от вершины зуба. При этом точка контакта B_i должна отстоять на достаточном расстоянии от кромки зуба C (рис. 8).

Выводы.

1. Разработаны основы оптимизации геометрических параметров кругового зубчатого зацепления по критериям минимально допустимой разности радиусов кривизны сопряженных поверхностей и условию отсутствия интерференции зубьев.

2. С уменьшением угла q снижается радиальная составляющая силы в зацеплении, что понижает опорные реакции и повышает КПД передачи.

3. Геометрические параметры сопряженных элементов должны удовлетворять условиям отсутствия интерференции зубьев, при минимизации зазоров в зацеплении.

Список литературы: 1. Стрельников В. Н. Перспективные направления развития механических приводов тяжёлых машин Ч. 1. – М.: ВНИИМЕТМАШ, 1990. – 84 с. 2. Стрельников В. Н. Взаимодействие упругих роликов с вогнутыми зубьями близкой кривизны. – М.: Машиностроение, 1992. – 322 с.

Сдано в редакцию 18.01.07

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Воронцов А.С., Струк В.А., Горбацевич Г.Н. (УО ГрГУ имени Янки Купалы, г. Гродно, Республика Беларусь)

Management of the structural parameters of composite materials is possible on the basis of technological factors, and the introduction into the matrix of the components which are in active state. In work the results of research by methods of the physicochemical analysis of influence of thermal treatment on structure and characteristics of minerals and also experimental data on influence thermoactivation of processing mineral additives on the characteristics paintwork materials are given.

Введение. Композиционные полимерные материалы для функциональных покрытий содержат разные ингредиенты: полимерный или олигомерный пленкообразователь, пигменты, наполнители, модифицирующие добавки. Типичными композитами являются лакокрасочные материалы (ЛКМ), формирующие пленки, связанные с поверхностью субстрата адгезионными силами. Связь покрытия с субстратом формируется преимущественно в процессе его формирования, т.н. пленкообразования. Лакокрасочные покрытия имеют определенный предел толщины, чаще всего 10 – 300 мкм и поэтому им характерна высокая удельная площадь поверхности, величина которой составляет от 10 до 1000 см²/см³. Основным компонентом лакокрасочных покрытий является связующее преимущественно органической природы, поэтому лакокрасочные покрытия называют органическими.

В состав лакокрасочных материалов могут входить различные функциональные компоненты: пластификаторы, наполнители, сиккативы, катализаторы, отвердители, инициаторы и ускорители полимеризации [1]. Наполнители добавляют, главным образом, для удешевления лакокрасочных материалов, а также повышения показателей

прочностных и защитных свойств покрытий. Наибольшее распространение получили природные продукты: мел, каолин, барит, тальк, кизельгур, слюда, асбест, трепел, цеолиты, монтмориллонит и др.

Особый интерес в настоящее время вызывает использование в качестве функциональных наполнителей геосиликатов, обладающих особым энергетическим состоянием, обусловленным строением кристаллической решетки или приобретенным в результате термоактивационной обработки [2].

Целью работы являлось изучение изменений структуры природного модификатора трепела в процессе термообработки, а также влияния содержания и способа обработки природных силикатов на физико-механические и реологические характеристики лакокрасочных материалов.

Методика исследований. В качестве объекта исследования использовали промышленно выпускаемую двухкомпонентную систему, состоящую из полуфабриката эмали на основе эпоксидной Э – 41р и перхлорвинилового ПСХ – ЛС смол и аминного отвердителя - 1,6 гексаметилендиамина (ГМДА). Отвердитель со структурной формулой $H_2N(CH_2)_6NH_2$ вводили в систему в виде 50 % раствора в этиловом спирте.

В качестве наполнителя был выбран природный силикат – трепел (нем. Tripel, от названия города Tripoli - Триполи в Северной Африке), тонкопористая опаловая осадочная горная порода, рыхлая или слабосцементированная, с низким удельным весом. По физико-химическим характеристикам трепел подобен диатомину, но содержит незначительное количество органических остатков. Трепел состоит преимущественно из мелких сферических опаловых, иногда халцедоновых частиц, глобулей с линейным размером 0,01 – 0,02 мм. Обычно в трепелах присутствует некоторое количество глинистого вещества, зёрна глауконита, кварца, полевых шпатов [3]. Плотность трепела 2000 – 3000 кг/м³; пористость 60,2 – 64 %. Залежи трепела известны среди морских отложений мела, реже - среди палеогеновых и каменноугольных ископаемых. Происхождение, вероятно, биохимическое. Подобно диатомиту, трепел применяют как изоляционный, фильтровальный, абразивный, строительный материал, а также используют в качестве поглотителя, катализатора, наполнителя, адсорбента в различных технологических процессах [4].

С целью изучения влияния небольших концентраций наполнителей (от 0,5 до 1,5 мас.%) до и после термоактивационного модифицирования влиять на твердость ЛКМ, исходную матрицу смешивали с аминным отвердителем ГМДА, наносили равномерным слоем толщиной 70-80 мкм на стеклянные пластинки и выдерживали при температуре 20 ± 5 °С до полного высыхания (отверждения) покрытия. Трепел 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) №: 9621091/03. Оборудование представляет собой лабораторную порционную импеллерную мельницу фирмы NETZSCH, предназначенную для порционного точного помола или диспергирования твердых материалов в жидкостях.

При изучении физико-химических превращений в трепеле в зависимости от режимов его термообработки (времени и продолжительности) применяли метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов исследуемых материалов регистрировали при помощи спектрофотометра Specord - 75 в области частот 400 – 4000 см⁻¹. Образцами служили порошки трепела дисперсностью 50 – 63 мкм, полученные с помощью лабораторной мельницы ударного действия.

Фазовый состав наполнителя определяли методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы получали на рентгеновских дифрактометрах общего назначения марок ДРОН – 2,0, ДРОН – 3,0, используя излучение линии K_{α} от трубки с

медным антикатодом, фильтрованное на длине волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Обработку рентгенограмм слоистых силикатов, подвергнутых различным видам термоактивационной обработки, осуществляли по стандартным и оригинальным методикам, изложенным в [5–8]. Теплофизические исследования проводили на дериватографе Q – 1500D (МОМ, Венгрия) в динамическом режиме при скорости нагрева 10 К/мин от 293 до 1273К при свободной циркуляции воздуха. Об уровне термоокислительной стабильности судили по температуре, при которой потери массы образца составляли 5%. Для определения температур фазовых переходов трепела использовали дифференциально-термический анализ (DТА) и термогравиметрический анализ (TG).

Методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140-78) оценивали адгезионные характеристики составов композиционных материалов на металлических субстратах, в качестве которых использовали сталь 08 КП.

Испытания на прочность покрытий при ударе проводили на приборе У-1А (ТУ 25-07-779-76), определяя максимальную высоту, при падении с которой груз определенной массы не вызывает видимых механических повреждений на поверхности покрытия (ГОСТ 4765-73).

Основное содержание и результаты работы. Природный трепел месторождения “Стальное” (Беларусь), дисперсностью менее 50 мкм, подвергали воздействию высоких температур (от 423 К до 1273 К) в муфельной печи в атмосфере воздуха. Продолжительность термоактивации составляла 2 часа. В результате воздействия наблюдаются изменения в структуре наполнителя. На рис. 1 представлены ИК-спектры природного силиката после термообработки при температурах в диапазоне от 293 до 1273 К, полученные методом ИК-спектроскопии, а на рис. 2 – данные рентгеноструктурного анализа.

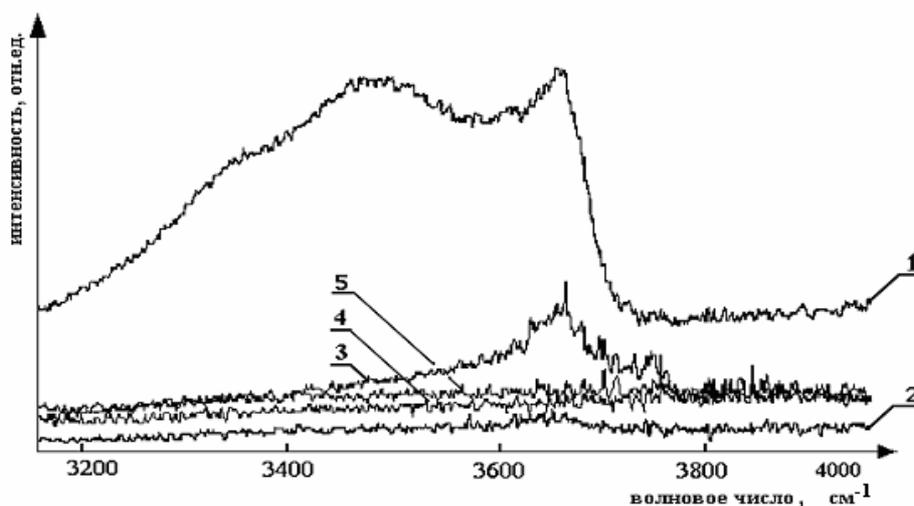


Рис. 1. ИК спектры трепела: 1 – до термообработки; 2 – после термообработки при температуре $T=423 \text{ К}$; 3 - после термообработки при температуре $T=673 \text{ К}$; 4 - после термообработки при температуре $T=1023 \text{ К}$; 5 - после термообработки при температуре $T=1273 \text{ К}$. Время термообработки – 2 часа. Исходная дисперсность частиц 50 мкм.

Изменения полос поглощения в области $3200\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям гидроксильных групп в ИК – спектрах наполнителя подтверждают, что термообработка приводит к дегидроксиляции частиц силиката.

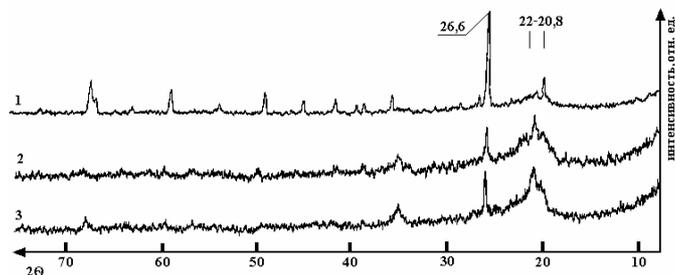


Рис. 2. Рентгенограммы трепела: 1 - до термообработки; 2 - после термообработки при температуре 673 к; 3 - после термообработки при температуре 1273 к. Время термообработки – 2 часа.

На рентгенограммах (рис. 2) наблюдаются изменения положений рефлексов (их интенсивность и ширина). Учитывая, что каждая фаза характеризуется совокупностью рефлексов, можно предположить, что данная система (трепел) состоит по крайней мере из двух основных фаз при незначительном содержании примесей. Об этом свидетельствует совокупность рефлексов при углах $2\theta = 20,8-22$ град и $2\theta = 26,6$ град. Уменьшение интенсивности рефлекса при угле $2\theta = 26,6$ град говорит об уменьшении концентрации фазы после термоактивационной обработки трепела при температурах 673 к и 1273 к, а изменение профилей рефлексов в интервале углов $2\theta = 20,8-22$ град - об увеличении степени аморфизации. Указанные структурные изменения, наблюдаемые после термообработки образцов, свидетельствуют о возможном изменении их физико-механических характеристик. По данным рентгенограмм можно предположить, что при термообработке частиц трепела разрушаются структурные полиэдры, которые трансформируются и образуют новые фазы. Наличие таких фаз в трепеле может оказывать влияние на физико-механические характеристики вязкотекучих матриц, в состав которых вводят данный природный силикат.

Результаты дифференциально-термического анализа (рис. 3) указывают на наличие температурных интервалов, обусловленных удалением адсорбированной и кристаллизационной воды, а также на протеканием процесса дегидроксилации.

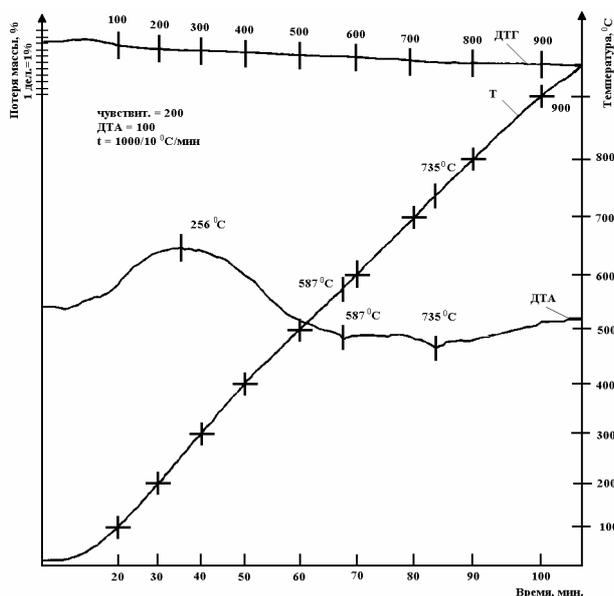


Рис. 3. Дериватограмма трепела исходного (1) и после термообработки (2).

На кривой ДТА проявляются все экзо- и эндоэффекты при температурах 529 К, 860 К, 1008 К.

Термоактивированные частицы геосиликатов обладают достаточной адсорбционной способностью к эпоксидной матрице благодаря наличию в ее составе реакционноспособных эпоксидных и гидроксильных групп.

В литературе [9–11] приводятся сведения о катализирующем действии воды на процесс отверждения систем на основе эпоксидных смол. Так, в работе [12] указано, что содержание воды в составе эпоксидной матрицы не должно превышать 0,8 %, т.к. увеличение ее содержания отрицательно сказывается на характеристиках отвержденных эпоксидных олигомеров.

Представляло интерес рассмотрение влияния минерального наполнителя (до и после термоактивационной обработки) на поверхностное натяжение формируемого покрытия, поскольку, от величины поверхностного натяжения в большой степени зависит диспергирующая и смачивающая способность матрицы, ее способность к растеканию по поверхности, адгезионные, декоративные и другие характеристики покрытий.

В адгезионном слое молекулы пленкообразователя подвержены плоскостной ориентации, при этом формируется, как правило, менее совершенная структура, чем в объеме полимерного покрытия. По мере удаления от подложки степень ориентации и анизотропия молекул резко падают, а степень надмолекулярной организации полимера возрастает (рис. 4). Структурная неоднородность особенно заметна у покрытий, полученных из кристаллических полимеров. Из-за большого числа центров кристаллизации и малой подвижности макромолекул, связанной с ориентирующим действием твердой поверхности, возникают стерические затруднения при кристаллизации макромолекул в граничном слое. Этого явления не наблюдается в промежуточном и верхнем слоях: степень кристалличности там, как правило, больше, чем в граничном слое [13].

Наличие в макромолекуле эпоксидной смолы полярных гидроксильных групп, расположенных вдоль цепи, придает эпоксидным покрытиям наряду с высокой адгезией хорошую эластичность. Введение в состав матрицы наполнителя, как правило, уменьшает подвижность макромолекул, поэтому при модифицировании эпоксидных матриц необходимо контролировать процентное содержание наполнителя в матрице, чтобы избежать неблагоприятного увеличения жесткости покрытия.

Наличие в составе композиционного лакокрасочного материала в качестве наполнителя геосиликата позволяет стабилизировать процесс кристаллизации в эпоксидной матрице [9-11,13].

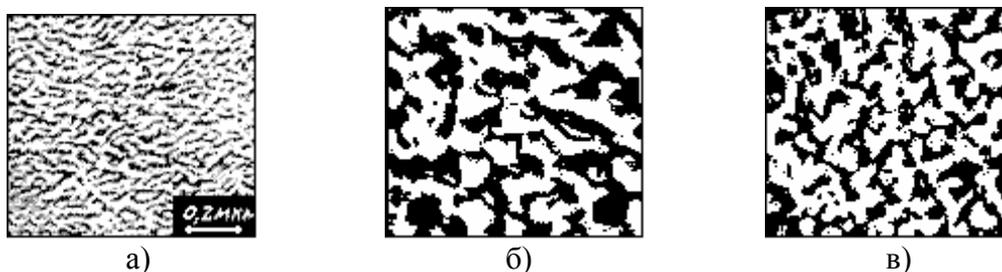


Рис. 4. Структура покрытия на основе эпоксидного олигомера на стекле: в граничном (а), среднем (б) и верхнем (в) слоях. Увеличение: х 50.

Характер разрушения лакокрасочного покрытия в результате испытаний на прочность при воздействии ударных нагрузок (рис. 5) свидетельствует о значительном увеличении показателя поверхностного натяжения.

Формирование композиционных покрытий на подложке сопряжено с усадочными явлениями. При отсутствии возможности релаксации остаточных напряжений усадка приводит к возникновению дефектного покрытия. Поэтому большинство композиционных покрытий, особенно получаемых из ЛКМ на основе жесткоцепных аморфных или кристаллических полимеров, представляют собой напряженные системы.

Введение в состав матрицы модификатора после термоактивационной обработки при температуре 1023 К, в процентном соотношении 0,5 – 1,5 % дисперсностью частиц менее 50 мкм снижает поверхностное натяжение в сформированном покрытии (рис. 5).

Исходя из данных [12], можно сказать, что большое содержание влаги, как в составе эпоксидного олигомера, так и в составе наполнителя (до термообработки), приводят к увеличению поверхностного натяжения, что объясняется влиянием на него свободной (не связанной с олигомером) воды как компонента с более высоким поверхностным натяжением (72,3 мДж/м² для воды против 45 мДж/м² для эпоксидных олигомеров).

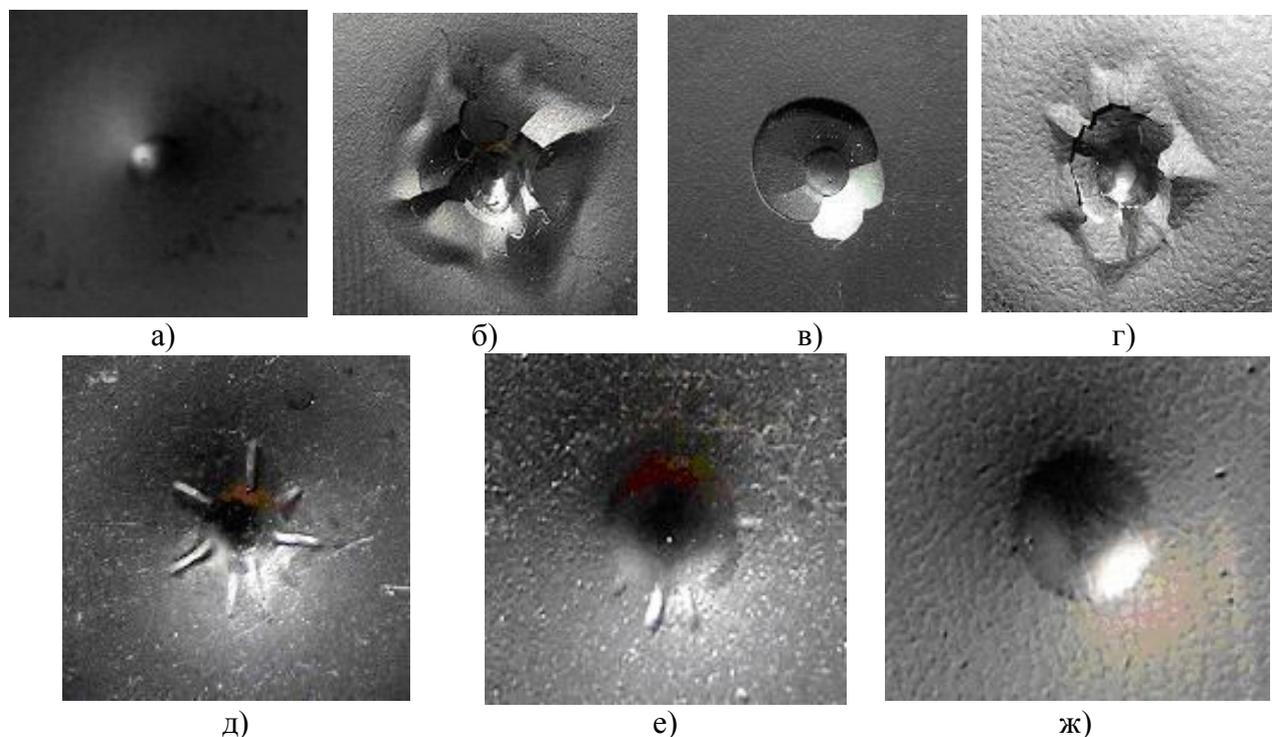


Рис. 5. Характерный вид композиционного лакокрасочного покрытия, исходного (а) и модифицированного (б - г) наполнителем (трепел) без термообработки при содержании наполнителя соответственно: 1,5 %; 1 %; 0,5 %; а также модифицированного наполнителем (д - ж) после термоактивационной обработки при температуре 1023 К при содержании наполнителя соответственно: 1,5 %; 1 %; 0,5 %. Высота падения бойка – 50 см.

Температура обработки минеральных частиц существенно влияет и на реологические характеристики лкм (рис. 6). Условная вязкость меньше у лакокрасочных материалов, наполненных термоактивированным природным силикатом (трепелом), чем вязкость лакокрасочного материала, наполненного геосиликатом без термической обработки. Такой характер изменений условной вязкости можно объяснить поверхностными особенностями частиц трепела вследствие уменьшения содержания воды и изменении адсорбционной способности частиц вследствие уменьшения пористости. Это подтверждается результатами исследований других авторов [10,11].

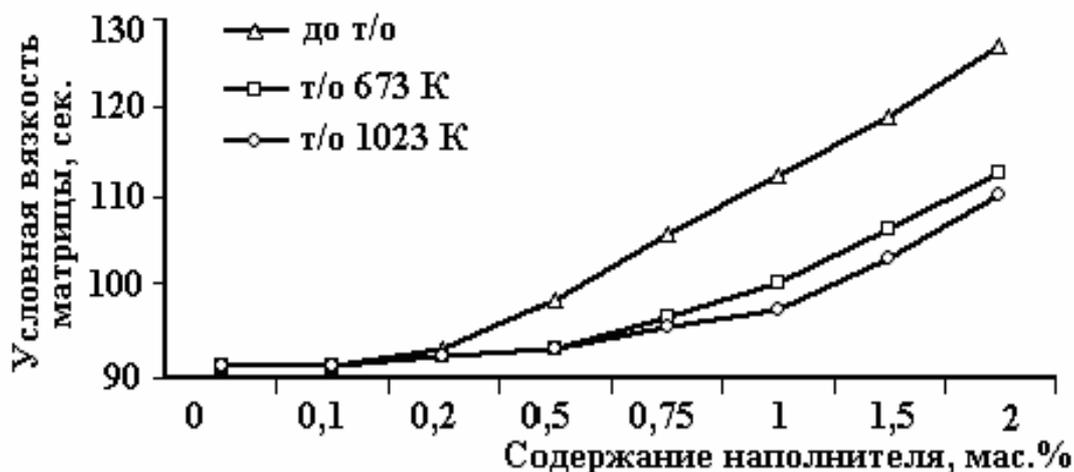


Рис. 6. Зависимость реологических характеристик эпоксидной матрицы от температуры обработки и содержания силикатного наполнителя.

Характер отверждения формируемых лакокрасочных покрытий в зависимости от вида термообработки природного наполнителя (трепела), входящего в состав эпоксидно-перхлорвинилового матрицы, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Влияние термообработки наполнителя на твердость покрытия при содержании его 1 мас. %.

Время отверждения, ч	Твердость по маятниковому прибору		
	исх. матрица	исх. матрица + наполнитель до т/о	исх. 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

Покрытие с минеральным наполнителем (1 мас. %) без термоактивации быстрее достигает значений максимальной твердости, чем покрытие из материала с термообработанным наполнителем, что указывает на каталитическое действие воды и влияние структуры частиц [12].

Обработка исследуемого природного силиката действием высоких температур перед введением в матрицу позволяет уменьшить поверхностное натяжение в покрытии, повышает твердость покрытия на 15 – 20 % по сравнению с твердостью ненаполненной трепелом матрицы.

Заключение. Термообработка частиц 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.) и разрушением каркаса. Благодаря этому у частиц трепела наблюдаются структурные изменения, которые приводят к изменению их физико-механических характеристик, что оказывает неаддитивное воздействие на процесс формирования покрытий из жидкофазных составов. Таким образом, термоактивационная обработка частиц трепела позволяет за счет изменения содержания влаги и структуры частиц изменять кинетику структурирования, лакокрасочного покрытия, увеличивая его твердость на 20 % при содержании наполнителя в эпоксидной матрице до 1 мас. %.

Разработаны составы композиционных покрытий для защиты машиностроительных изделий от коррозионно-механического изнашивания при эксплуатации в условиях воздействия агрессивных сред и абразива.

Список литературы: 1. Сырьё и полупродукты для лакокрасочных материалов; Справочное пособие./Под ред. М.М. Гольдберга. М.: Химия, 1978. 512 с., ил. **2.** Скаскевич А.А. Структура и технология малонаполненных машиностроительных материалов на основе конструкционных термопластов, модифицированных углеродными нанокластерами. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Мн., 2000. – 18 с. **3.** Особенности модифицирующего действия природных силикатов в полимерных композитах /С.В. Авдейчик, Е.В. Овчинников, В.А. Лиопо, В.А. Струк и др. //Доклады НАН Беларуси. -2004, - Т.48, №3. – С. 113-116. **4.** Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, -1964. – 282 с. **5.** Мецик М.С. Механические свойства кристаллов слюды. -Иркутск: Изд. ИТУ. – 1988. – С. 315. **6.** Мецик М.С. Термические свойства кристаллов слюды. -Иркутск: Изд. ИТУ, -1989. – С. 183. **7.** Лиопо В.А., Перевертаев В.Д., Тимощенко Г.Т. Влияние кристаллов слюды на свойства водных пленок //ЖФК, -1972. -Т. 46. – С. 2086-2089. **8.** Мецик М.С. Физика расщепления слюд. Вост.сиб.кн.изд. Иркутск. -1967. – 279 с. **9.** Раммо В.С. и др. В сб.: Адгезионные соединения в машиностроении. Рига, 1989. **10.** Мой П., Караш Ф. Взаимодействие воды с эпоксидными смолами. В сб.: Вода в полимерах. М.: Мир, 1984. 436 с. **11.** Раммо В.С. ЛКМ. 1985. №6 С. 56-58. **12.** Бурнатов А.А., Яковлев А.Д., Раммо В.С. Влияние воды на свойства эпоксидных олигомеров и композиций на их основе.// Физико-химические исследования.-2003.- №5.- с.20-22. **13.** Ермилов П.И. Диспергирование пигментов. – М.; “Химия”, 1971 г., с. 300.

Сдано в редакцию 25.01.07