

УДК: 678.073: 678.05

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НИЗКОПЛАВКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Е. В. ИНОЗЕМЦЕВА⁺, В. А. ПАШИНСКАЯ, О. Р. ЮРКЕВИЧ

ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.

Выполнено экспериментальное исследование свойств расплавов низкоплавких термопластичных полиэфиров (ПЭФ), определяющих их пригодность для процессов получения пленок и покрытий. Показано, что пленкообразующие свойства расплавов существенным образом отличаются для различных партий ПЭФ. Обнаружена аномалия смачивания расплавами ряда ПЭФ субстратов различной природы, связанная с наличием в полимерах низкомолекулярных включений. Приведены рекомендации по выбору полимеров для получения композиционных материалов, используемых в процессах порошковой технологии.

Введение

Низкоплавкие термопластичные полиэферы (ПЭФ), опыт производства которых накоплен на ОАО «Могилевхимволокно», характеризуются существенно меньшими температурами плавления по сравнению с аналогом – полиэтилентерефталатом (ПЭТФ). Это обстоятельство позволяет рассматривать ПЭФ в качестве основы энергосберегающих композиционных материалов широкого функционального назначения. Одним из перспективных направлений использования ПЭФ являются материалы для покрытий и облицовок, получаемых методами порошковой технологии. Процессы получения покрытий из порошковых полимеров сочетают физические явления переноса массы, теплоты и электрических зарядов с химическими превращениями в материалах [1–3]. Формирование покрытий чаще всего проводят при нагреве системы выше температур плавления используемых полимеров, что инициирует взаимодействие расплава с компонентами композиционных составов и поверхностью твердого тела, лежащее в основе образования адгезионных связей на границах раздела. Об уровне взаимодействия контактирующих фаз обычно судят по характеру смачивания расплавом полимера твердой поверхности [4]. В этой связи изучение процессов пленкообразования и смачивания расплавами ПЭФ различных субстратов является актуальным, как в научном, так и практическом аспекте. Такие сведения позволят расширить номенклатуру перспективных пленкообразователей для создания новых

композиционных материалов и получить дополнительную информацию о молекулярной структуре этого ряда полимеров.

Цель настоящей работы – изучить пленкообразующие свойства расплавов ПЭФ и установить оптимальный диапазон температурно-временных условий формирования пленок и покрытий.

Использованные материалы и методики исследования

Объектами исследования являлись гранулированные ПЭФ опытно-промышленных партий, имеющие характеристики: температура плавления – 110; 116,5; 147 и 165 °С, характеристическая вязкость – 0,585; 0,689; 0,59 и 0,617 дл/г соответственно. Гранулы охлаждали жидким азотом и измельчали на мельнице молотковой ММ-8. Продукты помола рассеивали на приборе 028М с использованием набора стандартных сит. Для получения образцов на капиллярном вискозиметре использовали грубую фракцию порошков, имеющую размер частиц в диапазоне 400–600 мкм. Образцы покрытий формировали из полидисперсных порошков с размером частиц менее 400 мкм. До начала исследований порошки сушили при 105±5 °С в течение 2–3 часов. Остаточная влажность – 0,02–0,025%.

Термомеханические испытания ПЭФ проводили на установке УИП-70М, предназначенной для определения температур структурного стеклования и вязко-текучего состояния. Образцы для

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

испытаний представляли собой стержни диаметром 2 мм и высотой 5 мм, которые вырезали из экструдата, получаемого в ходе оценки показателя текучести расплава ПЭФ на приборе ИИРТ-2 (температура плавильного цилиндра 190 °С, нагрузка на поршень – 2,16 кгс). Нагрузка на образец устанавливалась минимальной, при которой удельное давление составляло 10^3 Па. Образец нагревался со скоростью – 2,5 град/мин.

Для оценки температурного диапазона пленкообразования получали образцы пленок путем насыпания по трафарету слоя порошкового материала на алюминиевую фольгу с последующим помещением системы на поверхность нагревательного устройства, обеспечивающего градиент температур вдоль образца от 230 до 120 °С [5]. Время действия температур устанавливалось в пределах 15–20 мин. После удаления фольгового субстрата с полимерным слоем с поверхности градиентного устройства и охлаждения системы на воздухе фольгу отслаивали от полимера. Сформированную пленку (толщина 300–320 мкм) анализировали на просвет с помощью микроскопа, оснащенного приставкой с осветителем и чувствительным гальванометром [6].

Для получения дополнительной информации о пленкообразующей способности ПЭФ была выполнена серия экспериментов по оценке характера смачивания их расплавами субстратов различной природы. Модельные частицы полимеров (диаметр и высота 2 мм), нарезанные из экструдатов, помещали на поверхность субстратов, в качестве которых использовали: пленку фторопласта-4, фольгу алюминия А99 и стали 08кп, стекло покровное для микроскопов. Субстраты с частицами ПЭФ помещали в нагревательное устройство и термостатировали в диапазоне температур от 160 до 220 °С в течение 10, 20, 30 и 60 мин. После охлаждения образцов измеряли контактные углы – Θ_k , образованные затвердевшей каплей расплава на твердой поверхности, и определяли фактор растекания – $\alpha = D_k/2$ (D_k – диаметр затвердевшей капли, мм; 2 – исходный диаметр модельной частицы, мм) по методике, описанной в работе [7].

Температурные эффекты, происходящие при нагреве образцов ПЭФ, оценивали методами ДТА и ТГ с использованием дериватографа ОД-102.

Прочность пленок при растяжении σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p определяли по ГОСТ 11262–80 на образцах в виде лопаток (длина рабочей части – 16 мм, ширина – 2 мм), вырубленных из сформированных покрытий после отслаивания фольгового субстрата.

Результаты и их обсуждение

Термомеханические зависимости для ПЭФ различных партий представлены на рис. 1.

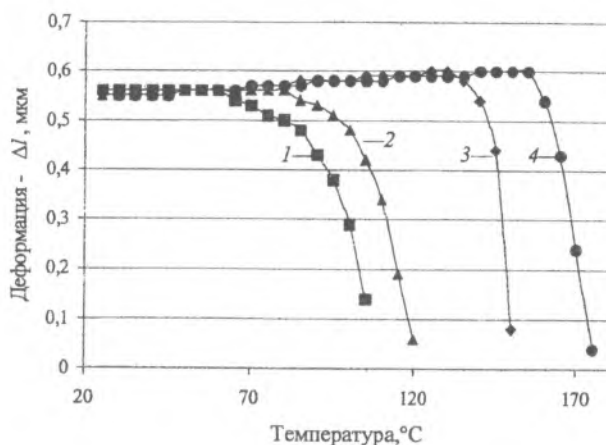


Рис. 1. Термомеханические зависимости для низкоплавких полиэфиров: 1 – ПЭФ ($T_{пл} = 110^\circ\text{C}$); 2 – ПЭФ ($T_{пл} = 116,5^\circ\text{C}$); 3 – ПЭФ ($T_{пл} = 147^\circ\text{C}$); 4 – ПЭФ ($T_{пл} = 165^\circ\text{C}$)

Согласно полученным результатам ПЭФ, характеризуемые температурами плавления 110 и 116,5 °С, представляют собой аморфные полимеры, переходящие в вязко-текучее состояние в широком диапазоне температур: от 60 до 100 °С для первого материала и от 80 до 110 °С для второго. Два других ПЭФ по характеру термомеханических кривых могут быть отнесены к частично кристаллизующимся материалам, что позволяет условно характеризовать их одним значением – температурой плавления, которая соответствует верхнему значению диапазона температур размягчения. В таком случае ПЭФ ($T_{пл} = 147^\circ\text{C}$) по полученным данным характеризуется температурой плавления 145 °С, а ПЭФ ($T_{пл} = 165^\circ\text{C}$) – 170 °С.

Несовпадение регламентируемых значений температур плавления и определенных в эксперименте для второй группы ПЭФ связано с различием методик их определения и не имеет принципиального значения. В то время как для первой группы ПЭФ, приводимые изготовителем значения температур плавления не адекватно характеризуют материалы – такие полимеры целесообразно характеризовать диапазоном температур размягчения.

Анализ пленок, сформированных из ПЭФ различных партий в условиях действия продольного градиента температур, показал:

– ПЭФ ($T_{пл} = 110^\circ\text{C}$). Образование сплошной прозрачной пленки происходит в диапазоне температур 160–165 °С. В объеме пленки (преимущественно на границе с субстратом) наблюдаются мелкие газовые включения. При температурах более 185 °С (вплоть до 230 °С) пленки не содержат видимых газовых включений, внешняя поверхность пленок ровная глянцевая. Максимальная прозрачность пленок регистрируется в диапазоне температур 185–230 °С и составляет 73–75%.

– ПЭФ ($T_{пл} = 116,5^\circ\text{C}$). Образование прозрачной пленки происходит в диапазоне температур 170–175 °С. Газовые включения в пленке на-

блюдаются от момента монолитизации до температур 200–210 °С. Максимальная прозрачность пленок (70–72%) достигается в температурном диапазоне 210–230 °С, при этом их поверхность глянцева, но слегка волнистая.

– ПЭФ ($T_{пл} = 147$ °С). Образование сплошной прозрачной пленки наблюдается при температурах выше 155 °С. В структуре пленки отсутствуют газовые включения вплоть до температуры 220 °С. Максимальная прозрачность пленок регистрируется в диапазоне температур 170–220 °С и составляет 65–67%. Внешняя поверхность пленок ровная глянцевая.

– ПЭФ ($T_{пл} = 165$ °С). Образование сплошной пленки происходит при температурах выше 175 °С. Поверхность пленок, сформированных в диапазоне температур 200–230 °С, ровная глянцевая, в структуре пленок отсутствуют газовые включения, прозрачность не превышает 65%.

Следует отметить, что на начальных этапах пленкообразования поверхность всех сформиро-

ванных пленок характеризуется волнистостью. Это обстоятельство свидетельствует о большой вязкости расплавов при температурах, близких к температуре начала пленкообразования. Наблюдаемые различия в прозрачности пленок для видимого света, очевидно, связаны с различной степенью их структурного порядка – аморфные полимеры образуют более прозрачные пленки. Полученные значения температур начала пленкообразования не коррелируют с имеющейся характеристикой ПЭФ – температурой плавления. В частности, полимер, имеющий $T_{пл} = 147$ °С, образует монолитную пленку при температурах меньших, чем полимеры, характеризуемые $T_{пл} = 110$ и 116,5 °С.

Для получения дополнительной информации о пленкообразующей способности ПЭФ была проведена серия экспериментов по оценке характера смачивания их расплавами твердых субстратов. Результаты измерения контактных углов смачивания расплавами ПЭФ различных субстратов представлены на рис. 2.

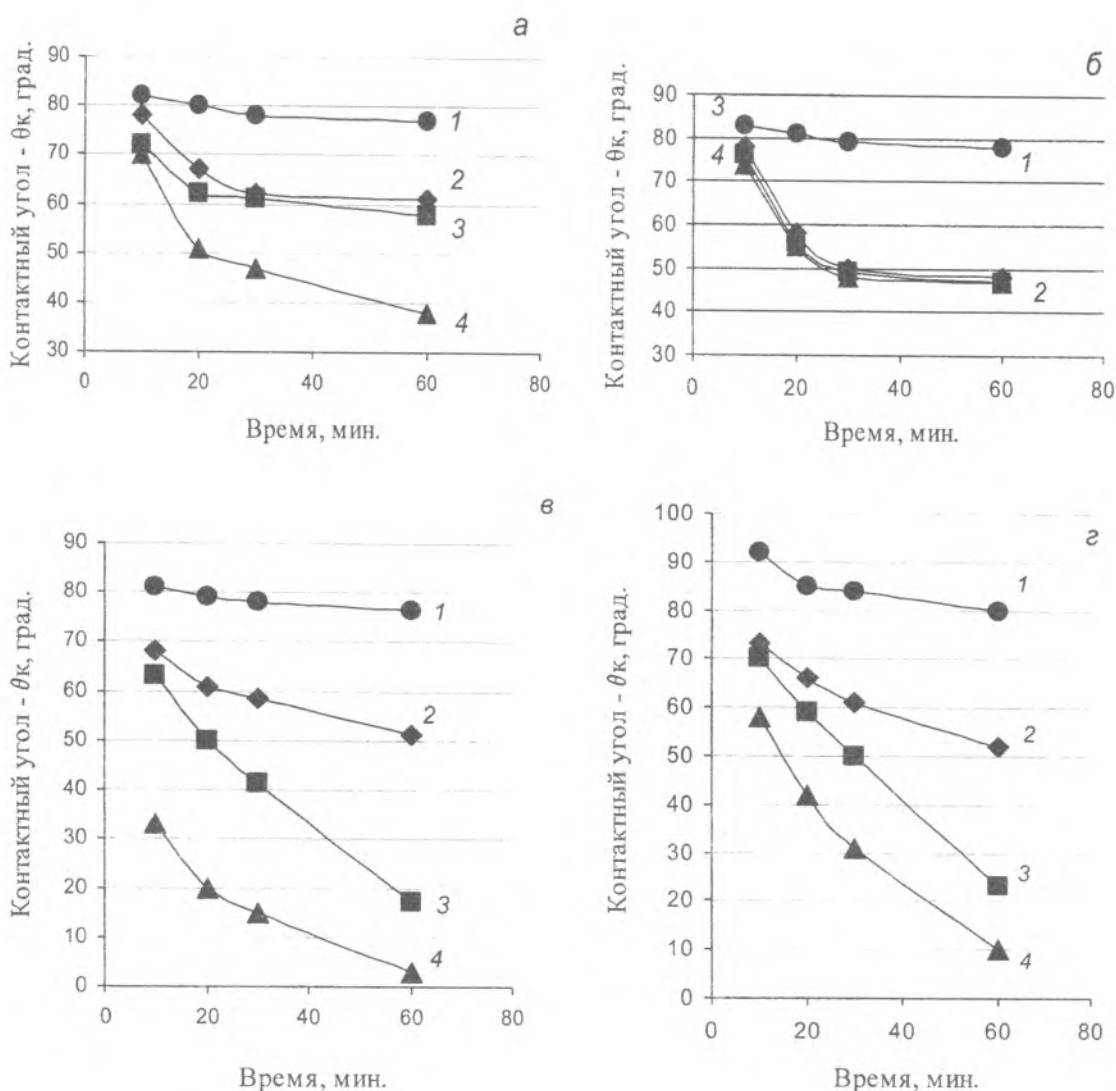


Рис. 2. Растекание расплава ПЭФ: а – $T_{пл} = 110$ °С; б – $T_{пл} = 116,5$ °С; в – $T_{пл} = 147$ °С при $T = 200$ °С; г – $T_{пл} = 165$ °С при $T = 220$ °С по поверхностям субстратов: 1 – фторопласт; 2 – алюминий; 3 – сталь; 4 – стекло

Растекание расплава ПЭФ по поверхности твердого тела носит неравновесный характер и не завершается за время эксперимента. Характер смачивания расплавами исследованных партий ПЭФ твердых поверхностей различен. Так расплавы ПЭФ ($T_{пл} = 110$ и $116,5$ °С, рис. 2, а и б) заметно смачивают поверхность фторопласта, практически одинаково смачивают поверхности металлов, но по-разному – поверхности стекла: расплав первого ПЭФ лучше смачивает поверхность стекла, чем металлов, а расплав второго ПЭФ одинаково смачивает как поверхности металлов, так и стекла. Для расплавов ПЭФ ($T_{пл} = 147$ и 165 °С, рис. 2, в и г) характер смачивания субстратов различной природы одинаков – смачивание улучшается в ряду: фторопласт, алюминий, сталь, стекло. Аналогично контактному углу изменяется фактор растекания, величина которого увеличивается от 1,0 до 1,5–1,8 для ПЭФ ($T_{пл} = 110$ и $116,5$ °С) и до 1,4–3,5 для ПЭФ ($T_{пл} = 147$ и 165 °С).

Анализ полученных зависимостей показал, что закономерности смачивания расплавами ПЭФ твердых поверхностей связаны с наличием в полимерах низкомолекулярных продуктов, температура плавления которых (по данным ДТА) находится в диапазоне 40–75 °С. Для ПЭФ ($T_{пл} = 110$ и $116,5$ °С) характерно повышенное содержание низкомолекулярных фракций, которые плавятся в диапазоне температур 65–75 °С, образуя устойчивую пленку первичного расплава. Основная масса расплава растекается по первичной пленке, которая экранирует поверхности твердых тел, что и приводит к аномалии смачивания. Наблюдаемое различие в смачивании поверхности стекла может быть связано с его различным каталитическим действием на процесс термоокисления низкомолекулярных фракций и полимера, что приводит к исчезновению первичной пленки в случае ПЭФ ($T_{пл} = 110$ °С).

Для ПЭФ ($T_{пл} = 147$ и 165 °С) так же характерно наличие в составе полимеров некоторого количества низкомолекулярной фракции, температура плавления которой находится в диапазоне 40–55 °С. Однако при температурах выше 170 °С эти низкомолекулярные продукты испаряются, что не сказывается на характере растекания расплава по твердым субстратам.

Некоторая аналогия наблюдаемым процессам отмечается при растекании полярных органических жидкостей по стеклу и стали, когда образу-

ется тонкий первичный слой молекул жидкости, толщина которого соизмерима с радиусом действия сил молекулярного притяжения [8]. Установлено, что течение основной массы капли жидкости происходит замедленно по первичному слою, однако при достижении равновесия он сливается с основной массой капли. Наличие первичной и вторичной пленок показано так же при растекании органических жидкостей, в том числе полимеров, по полированной поверхности нержавеющей стали [9]. Механизм образования первичного слоя в таких случаях объясняется диффузией молекул жидкости по поверхности твердого тела [9, 10].

Более близкой аналогией процессам смачивания и растекания расплавов ПЭФ по твердым субстратам являются наблюдения трансформации форм капель для расплава пентапласта, когда низкомолекулярные фракции образовывали первичную пленку, по которой растекание основной массы капель не происходило [11].

Окончательный выбор низкоплавких полиэфиров в качестве основы композиционных материалов для получения покрытий методами порошковой технологии может быть сделан путем оценки их свойств. Наиболее структурно чувствительной характеристикой полимеров, используемых в качестве покрытий, является прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве формируемых пленок. Для таких оценок были изготовлены при разных температурах и времени формирования образцы покрытий. В таблице приведены оптимальные режимы формирования покрытий, обеспечивающие максимальные значения прочности и деформационной способности пленок.

Анализ полученных результатов показывает, что по совокупности свойств наиболее предпочтительным материалом для получения покрытий методами порошковой технологии является низкоплавкий полиэфир, характеризующийся температурой плавления – 147 °С. В этом полимере содержится наименьшее количество низкомолекулярных включений; его расплав хорошо смачивает поверхности твердых тел; покрытия формируются при минимальных температурах и временах термостатирования, обладая максимальной прочностью и удовлетворительными деформационными характеристиками. Наиболее эластичные пленки получены из ПЭФ ($T_{пл} = 116,5$ °С), но они характеризуются пониженной прочностью. Кроме того, наличие в полимере низкомолекулярных

Режимы формирования и прочностные характеристики покрытий, полученных из порошков низкоплавких полиэфиров

Низкоплавкий полиэфир	Режимы формирования		Прочность и деформация пленок при растяжении	
	Температура, °С	Время, мин	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПЭФ ($T_{пл} = 110$ °С)	180–220	30–20	30–38	8–10
ПЭФ ($T_{пл} = 116,5$ °С)	175–200	30–10	22–26	20–60
ПЭФ ($T_{пл} = 147$ °С)	170–220	15–5	33–43	12–16
ПЭФ ($T_{пл} = 165$ °С)	200–230	20–15	24–32	5–6

включений, устойчивых в диапазоне температур формирования, может привести к трудностям обеспечения адгезионного взаимодействия в контакте с твердой поверхностью.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что пленкообразующие свойства расплавов ПЭФ существенным образом отличаются для различных партий. Обнаружена аномалия смачивания расплавами ряда ПЭФ поверхностей субстратов различной природы, связанная с наличием в полимерах низкомолекулярных включений. Установлены оптимальные температурно-временные режимы получения покрытий из порошкообразных ПЭФ, обеспечивающие максимальную прочность формируемых пленок. Показано, что ПЭФ ($T_{пл} = 147\text{ }^{\circ}\text{C}$) по комплексу свойств является наиболее перспективным полимером в качестве основы для разработки композиционных материалов для получения покрытий методами порошковой технологии.

Обозначения

ПЭТФ – полиэтилентерефталат; ПЭФ – низкоплавкий термопластичный полиэфир; Θ_k – контактный угол, град.; α – фактор растекания; σ_p – прочность при растяжении, МПа; ϵ_p – относитель-

ное удлинение при разрыве, %;

Литература

1. Белый, В.А. Полимерные покрытия / В.А. Белый, В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Минск: Наука и техника, 1976. – 416 с.
2. Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / А.Д. Яковлев, В.Ф. Здор, В.И. Каплан. – Л.: Химия, 1979. – 256 с.
3. Довгяло, В.А. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров / В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Минск: Наука и техника, 1992. – 256 с.
4. Зимон, А.Д. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
5. Егоренков, Н.И. Лакокрасочные материалы и их применение / Н.И. Егоренков, Н.И. Тишков, Е.Н. Соколов. – 1975. – № 5. – С. 33.
6. Евстигнеев В.Г., Яковлев А.Д. – Зав. лаборатория, 1969, № 9. – С. 1095.
7. Заборская, Л. В. Механика композитных материалов / Л.В. Заборская, О.Р. Юркевич, В.А. Довгяло, Е.В. Писанова. – 1990. – № 3. – С. 403–407.
8. Schwartz, A.M. J. Col. Interf. Sci. / A.M. Schwartz, S.B. Tejada – 1972. – Vol. 38, № 2. – P. 359–375.
9. Bascom W.D. e.a. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc. – 1964. – № 43. – P. 355–379.
10. Минаев, Ю.А. Коллоидный журнал / Ю.А. Минаев, Б.А. Иксанов, А.А. Жуховицкий. – 1974. – Т. 36. – Вып. 1. – С. 167–170.
11. Юркевич, О.Р. О характере растекания полимерной капли по поверхности твердого тела / О.Р. Юркевич // В кн.: Новос в реологии полимеров. – М.: АН СССР. – 1981. – Вып. 11. – С. 126–128.

Inozemtseva E. V., Pashinskaya V. A., and Yurkevich O. R.

Film formation properties of low-temperature-melting thermoplastic polyesters.

Properties of melts of low-temperature-melting thermoplastic polyesters (PES), which determine the possibility of their use for films and coatings, have been experimentally studied. Film formation properties of melts were shown to differ considerably for different PES batches. Anomalous solid surfaces wetting by PES, which is due to the presence of low-molecular-weight inclusions in the polymers, has been revealed. Recommendations on proper choice of polymers for production of composite materials used in powder coating technology are given.

Поступила в редакцию 31.03.2009.

© Е. В. Иноземцева, В. А. Пашинская, О. Р. Юркевич, 2009.