

УДК: 678.029: 539.61

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИЗКОПЛАВКОГО ПОЛИЭФИРА С МЕТАЛЛАМИ

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 адгезионных соединений, получаемых в процессах формирования покрытий из дисперсного низкоплавкого полиэфира (со-ПЭТ) на поверхности металлов. Показан характер влияния температурно-временных факторов на уровень адгезионного взаимодействия полимер-металл в зависимости от природы металла и качества его поверхности. Обнаружена аномально низкая прочность адгезионных соединений со-ПЭТ со сталью и ее окислами. Приведены рекомендации по выбору способов подготовки поверхностей металлов, обеспечивающие высокую прочность адгезионных соединений с полимером, в том числе при эксплуатации во влажных средах.

Введение

Низкоплавкие термопластичные полиэфиры (ПЭТ) являются перспективными материалами для получения различного типа покрытий, облицовок, оболочек и др. Структура и свойства ПЭТ зависят от используемых модификаторов и условий синтеза и отличаются в широких пределах [1–3]. В настоящее время ОАО «Могилевхимволокно» выпускает опытно-промышленными партиями низкоплавкий термопластичный полиэфир со-ПЭТ, в процессе синтеза которого используется смесь модификаторов. Экспериментальное исследование структуры и свойств со-ПЭТ показало перспективность его использования в качестве пленкообразующей основы для получения покрытий из порошковых материалов защитно-декоративного назначения [4]. В то время как для получения аналогичных покрытий из порошковых терморезистивных полиэфиров (порошковых красок) требуется длительная выдержка при температурах формирования, для покрытий из термопластичных полимеров, в ряде случаев, достаточно расплавить слой порошка [5, 6]. Однако формирование сплошной пленки из термопластичных полимеров на поверхности твердого тела гарантирует высокие свойства покрытий лишь при условии обеспечения прочной адгезионной связи полимера с субстратом. Для полимеров, макромолекулы которых не содержат полярных функциональных групп, способных к активному адсорбционному взаимодействию с поверхностными соединениями металла, существует проблема получения прочных и долго-

вечных адгезионных соединений [7–9]. Низкоплавкий термопластичный полиэфир со-ПЭТ характеризуется наличием некоторого количества концевых карбоксильных групп (COOH), что придает полимеру слабую полярность. Характер адгезионного взаимодействия расплава со-ПЭТ с металлами остается неизученным. Поскольку при создании композиционных систем, в частности покрытий и облицовок, основной проблемой является обеспечение высокой прочности адгезионных соединений полимера с металлами и гарантирование их стабильности в условиях эксплуатации, то решение этих задач является важным как в практическом, так и научном отношении.

Цель работы – изучить адгезионные свойства полимера в процессах формирования покрытий из его расплава на металлических субстратах, определить оптимальные условия получения высокого уровня и стабильной прочности адгезионных соединений.

Использованные материалы и методики исследований

Объектом исследования являлся гранулированный со-ПЭТ, характеристики которого приведены в табл. 1.

Полимер в порошкообразном виде получали измельчением гранул, охлажденных в жидком азоте, на мельнице молотковой типа ММ-8. Для формирования покрытий использовали полидисперсную фракцию порошка, просеянную через си-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Характеристики опытно-промышленной партии со-ПЭТ

Сомомеры при синтезе	Диапазон температур, °С		Вязкость**, (дл/г)	Карбоксильное число, ммоль/кг
	Стеклования	Размягчения		
ДЭГ + ИФК	63–68	88–136	0,63–0,65	25–40

* – ДЭГ – диэтиленгликоль; ИФК – изофталевая кислота.

** – Вязкость (характеристическая) 0,5% раствора полимера в ортохлорфеноле.

то 0315, т. е. с размером частиц < 315 мкм. В отдельной серии экспериментов полимер модифицировали добавками технического углерода (сажа марки ДГ-100, ГОСТ 7885) и пигмента голубого фталоцианинового (ПГФ, ГОСТ 6220). Дозирование составов проводили по массе, композиции готовили сухим смешением компонентов в шаровой мельнице типа МЛ-1м. Порошки сушили при 105 ± 5 °С в течение 2–3 ч до остаточной влажности не более 0,025%.

Покрyтия получали методом насыпания слоя порошка контролируемой толщины (по трафарету) на поверхность металлических субстратов с последующим помещением образцов в нагревательное устройство. Температуру печного пространства и время выдержки образцов при заданных температурах изменяли в широких пределах с учетом предварительных экспериментов по оценке пленкообразующих свойств расплава полимера [3]. В качестве металлических субстратов использовали: фольгу алюминиевую (0,05×100, марки А5, ГОСТ 618), ленту стальную (0,05×90, марки 08КП, ГОСТ 503), фольгу медную (0,05×50, марки М1, ГОСТ 5638), ленту латунную (0,05×70, марки Л70, ГОСТ 2208) и ленту никелевую (0,05×75, марки НП1, ГОСТ 2170). Поверхность металлов в различных экспериментах: обезжиривали протиркой ветошью, смоченной ацетоном; активировали шкуркой шлифовальной (зернистость 50, ГОСТ 6456); подвергали дополнительному окислению; обрабатывали путем создания конверсионных покрытий, в частности ленту стальную фосфатировали.

Покрyтия представляли собой полосы полимера размером 40×120 мм и толщиной в пределах 0,40–0,45 мм, адгезионно связанные с поверхностью тонких металлических субстратов. Прочность адгезионных соединений определяли на образцах в виде полосок 10×120 мм методом отслаивания фольговых субстратов от полимерного слоя под углом 180°. Прочность полимеров при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ) определяли по ГОСТ 11262–80 на образцах в виде лопаток с размером рабочей части 2×12 мм, вырубленных из полимерных пленок после расслаивания соединений. Испытания проводили на разрывной машине ЗР-40 при скорости деформирования 50 мм/мин.

Для получения дополнительной информации о взаимодействии со-ПЭТ и металлов была определена вязкость расплава полимера и выполнена сравнительная оценка характера смачивания им поверхностей различной природы. О вязкости со-

ПЭТ судили по величине показателя текучести расплава (ПТР), который определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-2 (измеритель индекса расплава термопластов) при температуре 190 °С, нагрузке 21,6 Н и времени выдержки расплава в плавильном цилиндре 10 мин. Для оценки смачивания расплавом полимера твердых поверхностей использовали модельные частицы (диаметр и высота 2 мм), которые вырезали из экструдата, полученного при определении ПТР. Частицы устанавливали на поверхность субстратов, в качестве которых использовали вышеназванные металлы и пластину из фторопласта-4 (Фт.-4). Субстраты с частицами со-ПЭТ помещали в нагревательное устройство и термостатировали при 200 °С в течение 30 мин. После охлаждения образцов измеряли контактные углы Θ_k , образованные затвердевшими каплями расплава на твердой поверхности, на оборудовании и по методике, описанными в работе [11].

Результаты и их обсуждение

Результаты оценок влияния температурно-временных параметров процесса формирования покрытий из дисперсного со-ПЭТ на прочность полимерной пленки и ее адгезионных соединений с поверхностью алюминия, активированной наждачной шкуркой, представлены на рис. 1 и 2.

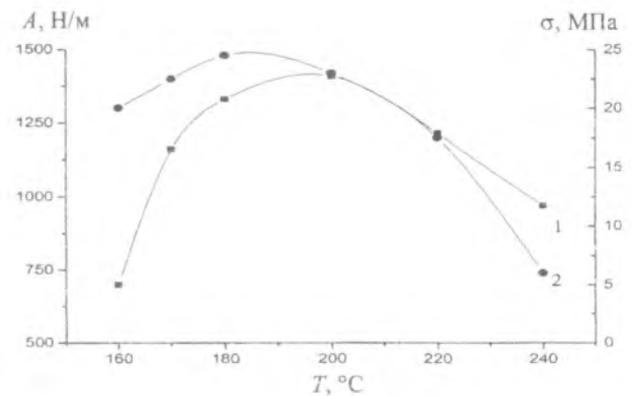


Рис. 1. Влияние температуры формирования на максимальные значения прочности адгезионных соединений со-ПЭТ – алюминий (1) и прочности полимерных пленок (2)

Анализ кинетики прочности адгезионных соединений (рис. 1), полученных при различных температурах, позволяет отметить некоторые особенности. Во-первых, максимальные значения прочности соединений, сформированных в оптимальном диапазоне температур пленкообразования (180–220 °С), реализуются лишь при длитель-

ном термостатировании – 60 мин и более. Вторых, разрушение всех соединений носит смешанный (адгезионно-когезионный) характер, причем, как на поверхности металла наблюдаются следы полимера, так и на поверхности полимерной пленки регистрируются включения алюминия. Общей закономерностью полученных зависимостей является ускорение образования адгезионных связей, ответственных за прочность соединений, с увеличением температуры их формирования, что характерно, в частности, для неполярных полиолефинов [10].

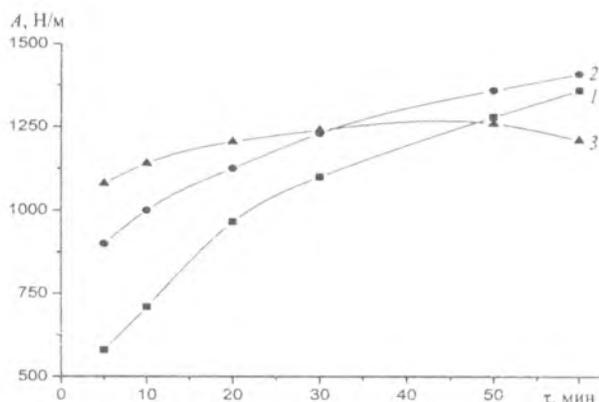


Рис. 2. Кинетика прочности адгезионных соединений со-ПЭТ – алюминий, полученных при температурах, °С: 1 – 180; 2 – 200; 3 – 220

Закономерности изменения максимальных значений прочности адгезионных соединений и прочности полимерных пленок (рис. 2) в зависимости от температуры формирования образцов покрытий во многом совпадают: различие связано с некоторым смещением максимумов по шкале температур. Так, максимальная прочность пленок реализуется при температуре формирования 180 °С, а прочность адгезионных соединений – при температуре 200 °С. Экстремальный характер наблюдаемых зависимостей связан на первом этапе с наличием в объеме пленки и на границе с твердой поверхностью газовых включений, характерных для расплава со-ПЭТ [4], удаление которых для расплава со-ПЭТ происходит при температурах 180 °С и более, а на втором этапе – с термической деструкцией полимера, протекающей при температурах более 220 °С. Уменьшение прочности пленок, полученных при повышенных температурах, сопровождается быстрым снижением их деформационной способности. Так, пленки, сформированные при температуре 240 °С в течение 30 мин, характеризуются величиной деформации при разрыве – $\epsilon \leq 5\%$.

Результаты оценок прочности адгезионных соединений, полученных на образцах покрытий, сформированных на различных тонколистовых субстратах при одинаковых температурно-временных режимах – 200 °С, 30 мин представлены в табл. 2. Отличие образцов заключалось в том, что в первом случае поверхности металлов только обезжировали (значения в числителе), а во втором – после обезжиривания поверхности активировали шлифовальной шкуркой (значения в знаменателе). В качестве дополнительной информации в таблице представлены величины краевых углов смачивания расплавом со-ПЭТ твердых обезжиренных поверхностей, полученных при аналогичных температурно-временных режимах.

Анализ результатов, представленных в табл. 2, позволяет сделать некоторые предварительные выводы:

- прочность адгезионных соединений со-ПЭТ с поверхностью металлов, за исключением алюминия, характеризуется низкими значениями;
- активация поверхностей металлов механической обработкой, то есть придание поверхностям дополнительной шероховатости, приводит к увеличению прочности адгезионных соединений;
- прямой связи прочности формируемых соединений с показателем смачиваемости расплавом твердой поверхности не наблюдается.

Последний вывод основан на том, что, при общей тенденции: с ухудшением смачиваемости твердой поверхности (большее значение Θ_k) уменьшается прочность адгезионных соединений, для стали такая закономерность не наблюдается. Расплав со-ПЭТ хорошо смачивает поверхность стали (минимальная величина краевого угла), однако прочность формируемых адгезионных соединений остается на низком уровне.

Для выяснения причин низких значений прочности адгезионных соединений со-ПЭТ – сталь была проведена серия дополнительных экспериментов. В частности, были получены образцы покрытий в широком диапазоне температурно-временных режимов формирования. Результаты оценок влияния времени термостатирования образцов при оптимальных (с позиций качества пленок) температурах на прочность адгезионных соединений представлены на рис. 3.

Анализ характера представленных зависимостей показал существенное их отличие от аналогичных зависимостей, полученных для системы со-ПЭТ – алюминий. Так, при общем низком уровне прочности адгезионных соединений со-ПЭТ – сталь их максимальные значения реализуются при меньших временах термостатирования

Таблица 2. Прочность адгезионных соединений и краевой угол смачивания расплавом со-ПЭТ поверхности твердых тел

Характеристика	Материал твердой поверхности					
	Алюминий	Сталь	Медь	Никель	Латунь	Фт.-4
Прочность адгезионных соединений А, Н/м	1050 /1230	120/185	250 /295	65 /155	40 /140	0
Краевой угол Θ_k , град	42	33	47	54	58	81

образцов (20–30 мин), что в 2–3 раза меньше времени достижения максимальных значений адгезионной прочности для соединений со-ПЭТ – алюминий. Вероятной причиной наблюдаемых закономерностей являются превращения в граничных слоях полимера при контакте с поверхностью железа, которое катализирует термическое окисление макромолекул, приводящее к образованию низкомолекулярных продуктов, т. е. к формированию слабых граничных слоев. При этом прочностные и деформационные характеристики пленок, полученных на различных субстратах в одинаковых условиях формирования, остаются на одном уровне.

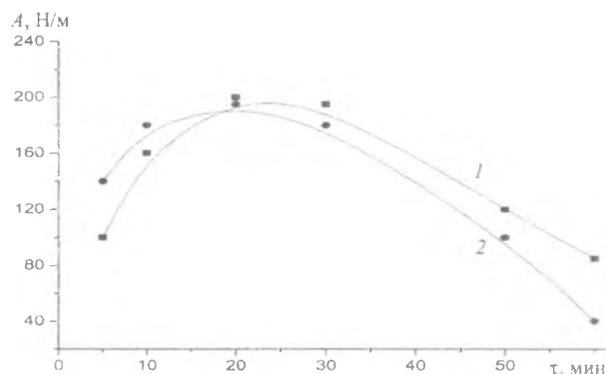


Рис. 3. Кинетика прочности адгезионных соединений со-ПЭТ – сталь, полученных при температурах, °С: 1 – 180; 2 – 200

Методы получения покрытий, основанные на погружении изделия в псевдооживленный слой порошкового полимера, предусматривают предварительный нагрев изделия до температур, существенно превышающих температуру плавления используемого материала [12]. При этом на поверхностях металла образуются слои оксидов, существенным образом влияющие на адгезионную прочность формируемых покрытий [5, 7–9]. Для оценки влияния оксидных слоев на прочность адгезионных соединений со-ПЭТ – металл стальную ленту термически обрабатывали в воздушной сре-

де при температурах 250 и 300 °С в течение 1,5 ч. Такая обработка приводила к окислению поверхности, которая приобретала характерную окраску – цвета побежалости от светлых до темных тонов. При этом изменялась текстура поверхности (рис. 4), которая становилась более развитой.

Средние значения прочности адгезионных соединений со-ПЭТ – окисленная поверхность стали, полученных при $T = 200$ °С в течение 30 мин, оказались равными – 145 Н/м и 30 Н/м соответственно. То есть, в то время как окисление стали при умеренных температурах (250 °С) увеличивает прочность адгезионных соединений на 20%, то более глубокое окисление (при температуре 300 °С) приводит к существенному (в четыре раза) ее уменьшению. Разрушение адгезионных соединений в последнем случае происходит преимущественно по границе металл – оксидный слой.

Распространенным способом модифицирования поверхности черных металлов в процессах нанесения полимерных покрытий является фосфатирование [10, 13]. С целью проверки эффективности такой обработки, в качестве подготовки поверхностей стали под покрытия со-ПЭТ, ленту стальную фосфатировали холодным способом в растворе на основе соли «мажеф», ортофосфорной кислоты и азотнокислого цинка [14]. Характерная текстура поверхности получаемых цинк-фосфатных слоев показана на рис. 4.

Прочность адгезионных соединений со-ПЭТ – фосфатированная поверхность стали зависела от времени обработки и находилась в пределах 1565–2620 Н/м. Разрушение соединений происходило, как правило, когезионно по фосфатному слою, значительная часть которого оказывалась на поверхности полимерной пленки.

Принципиально важным условием долговечности полимерных покрытий является обеспечение стабильной прочности адгезионных соединений в условиях эксплуатации, в частности, в вод-

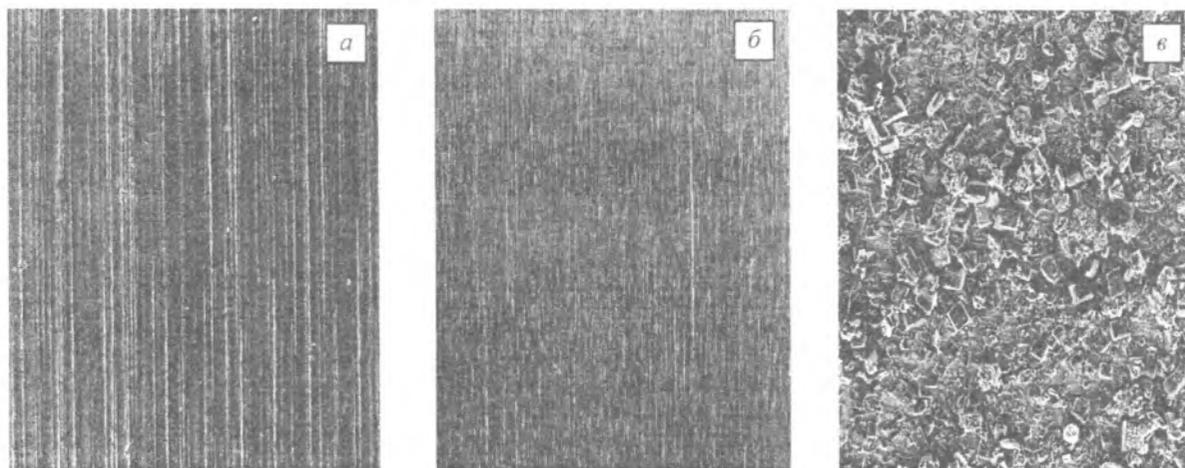


Рис. 4. РЭМ – изображения поверхности стали 08КП (а); поверхности стали, окисленной при 300 °С (б) и поверхности стали после фосфатирования (в)

Таблица 3. Прочность адгезионных соединений со-ПЭТ – металлы в исходном состоянии и после кипячения в воде

Тип соединения	Режимы формирования		Прочность соединений А, Н/м	
	Температура, °С	Время, мин	Исходная	После кипячения
Со-ПЭТ – алюминий	200	10	900	650
		20	1050	780
		30	1220	915
Со-ПЭТ – сталь	180	10	155	85
		20	195	100
		30	190	115
Ст. фосфатированная	180	20	2450	2280

ных средах и атмосфере с повышенной влажностью воздуха. Мерой стабильности адгезионных соединений может являться время нахождения образцов покрытий в жидкой среде до самопроизвольного отслаивания полимерного слоя от субстрата [15]. Адгезия считается стабильной, если покрытие не отслаивается от подложки в течение 30 суток.

Для ускоренной оценки устойчивости адгезионных соединений во влажных средах нами использован прием кипячения образцов покрытий в течение одного часа в дистиллированной воде с последующим определением прочности. Результаты оценок прочности адгезионных соединений для покрытий, полученных на металлических субстратах, в исходном состоянии и после кипячения в воде представлены в табл. 3.

Анализ результатов показывает, что покрытия, полученные на алюминии, более стабильны при экспозиции во влажных средах, чем покрытия, полученные на стали. Так, прочность адгезионных соединений со-ПЭТ – алюминий после кипячения в воде уменьшается в среднем на 25–30%, в то время как аналогичная прочность соединений со-ПЭТ – сталь уменьшается на 40–50%. Наблюдаемые различия, очевидно, связаны с большим проникновением влаги в зону контакта покрытие – сталь, поверхность которой является более гидрофильной по сравнению с алюминием. Блокирование поверхности стали слоем фосфатов приводит к уменьшению поверхностной энергии субстрата, что позволяет получать устойчивые адгезионные соединения с полимером.

Модифицирование термопластичных полимеров путем введения ряда дисперсных добавок приводит к существенному изменению вязкости расплава, что должно сказываться на уровне адгезионного взаимодействия полимера и твердой поверхности. Проверку этого положения проводили на со-ПЭТ, модифицированном ультрадисперсными частицами ПГФ и сажи. Введение в состав полимера 0,01–0,20 мас. % ПГФ и 0,1–1,0 мас. % сажи приводит к монотонному уменьшению прочности его адгезионных соединений с алюминием. Так, если исходные значения прочности адгезионных соединений, полученных при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, находятся на уровне 1100 Н/м, то добавка к полимеру 0,2 мас. % ПГФ приводит к снижению прочности до 600 Н/м (на 45%), а добавка 1,0 мас. % сажи – до 790 Н/м (на 28%). Оп-

ределение ПТР исходного со-ПЭТ и модифицированного 0,2 мас. % ПГФ и 1,0 мас. % сажей показали следующие результаты: исходный полимер – ПТР = 95 г/10 мин; полимер, модифицированный ПГФ, – ПТР = 56 г/10 мин; полимер, модифицированный сажей, – ПТР = 68 г/10 мин. Уменьшение ПТР свидетельствует об увеличении вязкости расплава примерно на 40% при введении в состав полимера ПГФ и на 23,5% при введении сажи.

Таким образом, для со-ПЭТ с модификаторами, к которым относятся ПГФ и сажа, наблюдается корреляция между увеличением вязкости расплава и снижением уровня адгезионного взаимодействия. Можно полагать, что активная поверхность наполнителя структурирует расплав полимера, связывает активные центры макромолекул, что уменьшает вклад последних в образование связей с поверхностью твердого тела. Кроме того, с увеличением вязкости расплава уменьшается вклад микрореологических эффектов в обеспечение полноты контакта расплава полимера с твердой шероховатой поверхностью.

Выводы

В результате проведенных исследований установлен экстремальный характер влияния температурно-временных факторов процесса формирования покрытий из дисперсного низкоплавкого полиэфира со-ПЭТ на прочность его адгезионных соединений с поверхностью металлов. Показано, что уровень адгезионного взаимодействия полимера с металлом зависит от реологических свойств расплава, природы металла и качества его поверхности. Обнаружена аномально низкая прочность адгезионных соединений со-ПЭТ с поверхностью стали, что, вероятно, связано с катализом окислительных процессов в полимере на границе взаимодействия, приводящим к образованию слабых граничных слоев. Подготовка поверхности стали путем фосфатирования позволяет получать покрытия с высоким уровнем и стабильным значением прочности адгезионных соединений, в том числе при эксплуатации во влажных средах.

Обозначения

ПЭТ – термопластичный низкоплавкий полиэфир; со-ПЭТ – марка низкоплавкого полиэфира; Фт.-4 – фторопласт-4; ПГФ – пигмент голубой фталоцианиновый; ДГ-100 – марка сажи; ПТР –

показатель текучести расплава, г/10 мин; A – прочность адгезионных соединений, Н/м; σ_p – прочность при растяжении, МПа; ε – относительное удлинение при разрыве, %; Θ_k – контактный угол, град.

Литература

1. Лосев, И.И. Химия синтетических полимеров / И.И. Лосев, Е.Б. Тростянская. – М.: Химия, 1964. – 640 с.
2. Иноземцева, Е.В. К оценке технологических свойств низкотемпературных термопластичных полиэфинов / Е.В. Иноземцева, О.Р. Юркевич // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2009. – Т. 14, № 1. – С. 103–106.
3. Иноземцева, Е.В. Пленкообразующие свойства расплавов низкотемпературных термопластичных полиэфинов / Е.В. Иноземцева, В.А. Пашинская, О.Р. Юркевич // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2009. – Т. 14, № 4. – С. 43–47.
4. Иноземцева, Е.В. Структура и свойства низкотемпературного термопластичного полиэфира со-ПЭТ / Е.В. Иноземцева, О.Р. Юркевич // *Тезисы докладов МНТК «Полимерные композиты и трибология», г. Гомель 22–25 июня 2009 г. / ИММС НАН Беларуси; редкол.: В.Н. Адриха [и др.] – Гомель, 2009. – С. 99.*
5. Белый, В.А. Полимерные покрытия / В.А. Белый, В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Минск: Наука и техника, 1976. – 416 с.
6. 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.
7. Зимон, А.Д. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
8. Басин, В.Е. Адгезионная прочность / В.Е. Басин. – М.: Химия, 1981. – 208 с.
9. Калнинь, М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью / М.М. Калнинь. – Рига: Зинатне, 1990. – 346 с.
10. Белый, В.А. Адгезия полимеров к металлам / В.А. Белый, Н.И. Егоренков, Ю.М. Плескачевский. – Минск: Наука и техника, 1971. – 288 с.
11. Заборская, Л.В. Исследование закономерностей совмещения дисперсного полисульфона с армирующими волокнами при получении композитных материалов / Л.В. Заборская, О.Р. Юркевич, В.А. Довгяло, Е.В. Писанова // *Механика композитных материалов*. – 1990. – № 3. – С. 403–407.
12. Вадас, Э. Изготовление и ремонт деталей машин с пластмассовым покрытием / Э. Вадас. – М.: Машиностроение, 1986. – 320 с.
13. Полякова, К.К. Технология и оборудование для нанесения порошковых полимерных покрытий / К.К. Полякова, В.И. Пайма. – М.: Машиностроение, 1972. – 136 с.
14. Грилихес, С.Я. Оксидирование и фосфатирование металлов / С.Я. Грилихес. – М.: Машиностроение, 1971. – 120 с.
15. Карякина, М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

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

Effect of process factors on strength of adhesive junctions between low-melting polyester and metals.

Adhesive junctions resulted from coating formation of dispersed low-melting polyester (co-PET) on metal surfaces have been studied. The character of the time-temperature effects on the level of adhesive interactions has been established depending on the metal nature and its surface quality. Recommendations on the choice of the metal surface treatment methods are given so as to ensure high strength of adhesive junctions with the polymer.

Поступила в редакцию 16.04.2010.

© Е. В. Иноземцева, В. А. Пашинская, О. Р. Юркевич, 2010.