

УДК 678.674.026

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ИЗ ДИСПЕРСНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**А.П. ТИМОШЕНКО, Д.Г. ЛИН**

*(Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины),*

**Л.Л. МИРОНОВИЧ, Е.В. ГАРТМАН**

*(Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель)*

*Исследованы процессы формирования покрытий из порошка полиэтилентерефталата, полученного криогенным измельчением гранулированного полимера, и показано влияние вводимых в полимер модификаторов аминного и фенольного типов, а также ароматической бис-бициклоамидокислоты на структуру, физико-механические и адгезионные свойства покрытий.*

**Введение.** Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) широко используется для изготовления пленок, волокон, упаковочных материалов и др. Вместе с тем, обладая высокими защитными свойствами, ПЭТФ пока не находит широкого применения в качестве материала для защитных покрытий, формируемых из порошка полимера. Поэтому разработка технологических основ использования ПЭТФ для получения качественных покрытий методами порошковых технологий представляет актуальную задачу.

Ранее нами было показано [1], что при криогенном измельчении гранулированного ПЭТФ в результате механодеструкции в порошке образуются низкомолекулярные фрагменты (продукты механодеструкции), которые оказывают существенное влияние на структуру и свойства покрытий, получаемых из расплава. Продукты механодеструкции полимера в большей степени подвергаются термоокислительным и термодеструктивным превращениям, чем основной материал, что приводит к образованию в объеме покрытия гетерогенной структуры. В результате получаемые покрытия обладают низкими физико-механическими свойствами при полном отсутствии адгезии к стальным подложкам. Поэтому криогенно диспергированный ПЭТФ в исходном виде не может быть использован для получения защитных покрытий.

Представляло интерес изучить возможность улучшения свойств покрытий из порошка ПЭТФ при введении в полимер модифицирующих добавок.

**Цель работы** – исследование структуры и свойств покрытий из порошка ПЭТФ, а также выбор модификаторов, улучшающих физико-механические и адгезионные свойства полимера.

**Методы исследований.** В исследованиях использовали гранулированный ПЭТФ марки А (ТУ 6-13-1-93), выпускаемый Могилевским ПО «Химволокно», который измельчили криогенным способом на дезинтеграторе [1]. В качестве хладагента применяли жидкий азот. Дисперсность порошка для экспериментов составляла 100...250 мкм. В качестве модификаторов применяли антиоксиданты радикального действия: ароматические амины – N-фенил- $\alpha$ -нафтиламин (неозон А), п-фенилендиамин (п-ФДА) и многоядерный фенол – эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (ирганокс 1010). Кроме того, в качестве модифицирующей добавки использовали 4,4'-дифенилметан-бис-бицикло (2,2,1)-5-гептенамидокислоту (ДФМГАК), представляющий собой порошок дисперсностью менее 1 мкм.

Модификаторы вводили либо путем обработки порошка полимера раствором модификатора с последующим высушиванием растворителя, либо путем механического смешения их с порошком полимера. Наблюдение за изменением структуры порошка ПЭТФ при его плавлении и кристаллизации осуществляли с помощью оптического поляризационного микроскопа МИН-8 [2]. Для контроля за протеканием физико-химических процессов при нагревании порошка ПЭТФ или смеси его с модификатором использовали дифференциально-термический и термогравиметрический анализы (ДТА и ТГА). Испытания проводили на дериватографе ОД-102 при скорости нагрева 2,5 град/мин и массе образца – 180 мг.

Покрытия получали двумя методами. По первому – на очищенную и обезжиренную поверхность стальной подложки через трафарет насыпали слой порошка с последующим спеканием его в термостате при температуре 280 °С в течение 3 минут и последующей закалкой в холодной воде. По второму – на очищенную поверхность подложки наносили адгезионноактивный подслой, а затем формировали покрытие описанным выше способом. Состав, режимы формирования покрытий и нанесения подслоя описаны в работе [3]. В качестве подложки использовали стальную ленту 08кп.

Адгезионную прочность соединения полимерных покрытий с подложкой определяли методом отслаивания подложки – стальной ленты от пленки ПЭТФ (угол при отслаивании 180°) на разрывной машине ZP-40 при скорости движения нижнего зажима 50 мм/мин. При этой же скорости испытаний определяли прочность полимерных покрытий при растяжении и их относительное удлинение при разрыве [1].

Оценивали также деформируемость материала пленок ПЭТФ под нагрузкой. В качестве показателя деформируемости использовали глубину погружения в пленку алмазного индентора за 60 секунд при

нагрузке 20 г. Для этих испытаний использовали устройство для измерения микротвердости  $\text{mhr 160}$  в сочетании с микроскопом NU-2 фирмы «Карл Цейс».

**Результаты и их обсуждение.** В работе [4] на основании сопоставления термограмм порошка ПЭТФ и его композиций с модификаторами нами было показано, что при введении в полимер указанных модифицирующих добавок, на кривых ДТА исчезает экзотермический пик окисления. В исходном ПЭТФ этот пик появляется после начала плавления порошка в температурной области 235...253 °С. Следовательно, все исследуемые модификаторы, независимо от способа их введения в порошок полимера – сухим смешением или через раствор, выполняют роль антиоксидантов уже на стадии плавления порошка ПЭТФ. Одним из признаков ингибирующего действия модификаторов является также наличие на термограмме четко выраженного пика плавления полимера. По данным, полученным из сопоставления кривых ТГА, было установлено, что по степени убывания ингибирующего действия на ПЭТФ исследуемые модификаторы можно расположить в следующем порядке: ДФМГАК, неозон А, п-ФДА, ирганокс 1010.

Результаты влияния модификаторов на свойства покрытий приведены в таблице.

Свойства покрытий из ПЭТФ

Состав покрытия	Свойства			
	адгезионная прочность, Н/см	прочность при растяжении, МПа	относительное удлинение при растяжении, %	деформация под нагрузкой h, мкм
1	2	3	4	5
ПЭТФ исх.	0/0,1	37,8	6	6,95
ПЭТФ + ирганокс 1010	0/0,1	39,5	185	8,70
ПЭТФ + неозон А	0/3,3	48,8	137	8,84
ПЭТФ + п-ФДА	0,7/6,0	54,0	95	9,12
ПЭТФ + ДФМГАК	0,3/10,8	50,7	10	7,34

Примечание. В столбце 2 в числителе указана адгезионная прочность соединения покрытий с подложками без подслоя, в знаменателе – с подложками, имеющими адгезионноактивный подслоя; деформация покрытий под нагрузкой определялась для основного материала.

Эти данные, в первую очередь, свидетельствуют о положительном действии вводимых модификаторов. Так, если адгезионная прочность покрытий из исходного порошка ПЭТФ со стальными подложками близка к нулю даже при использовании подслоя, то при введении в ПЭТФ п-ФДА ее величина достигает значения 0,7 Н/см (без использования подслоя) и 6,0 Н/см (с подслоем). Максимальная адгезионная прочность покрытий на подложках с подслоем достигается для композиции, содержащей ДФМГАК (10,8 Н/см). Модификаторы улучшают также прочностные и деформационные свойства покрытий из ПЭТФ.

Изучение структуры немодифицированных покрытий показало, что при плавлении частиц порошка на их поверхности выявляются зоны, в которых локализуется полимер с более низкой молекулярной массой – результат механодеструкции при измельчении ПЭТФ. На стадии формирования покрытий низкомолекулярная фракция в полимере начинает плавиться при температурах более низких, чем температура плавления основной массы порошка. Это приводит к образованию в расплаве каплеобразных включений с цветом от желтого до черного. Количество таких включений в общей массе покрытия составляет около 4 % и именно они являются причиной образования в покрытиях гетерогенной структуры. Кроме того, в покрытиях, полученных из порошка ПЭТФ, возникают внутренние напряжения. Об этом свидетельствует появление светящихся полей на границах каплеобразных включений и основного материала при рассмотрении покрытия в проходящем поляризованном свете.

Использование модификаторов приводит к подавлению процесса термоокисления и одновременному снижению внутренних напряжений. В покрытиях фиксируются более просветленные каплеобразные включения и отсутствуют включения черного цвета, а также исчезают светящиеся поля вокруг капель, содержащих низкомолекулярные фракции полимера.

Своеобразно происходит разрушение образцов покрытий при их растяжении (рисунок).

При испытании немодифицированных образцов (рисунок, а) в них образуются трещины, перпендикулярные к направлению действия нагрузки, шейка при этом в образцах не возникает. Образцы наряду с низкой прочностью обладают низкими деформационными характеристиками (см. таблицу).

Растяжение образцов покрытий из модифицированного ПЭТФ сопровождается образованием при этом шейки, отсутствуют поперечные трещины (кроме образцов, модифицированных ДФМГАК) (рисунок, б, в).

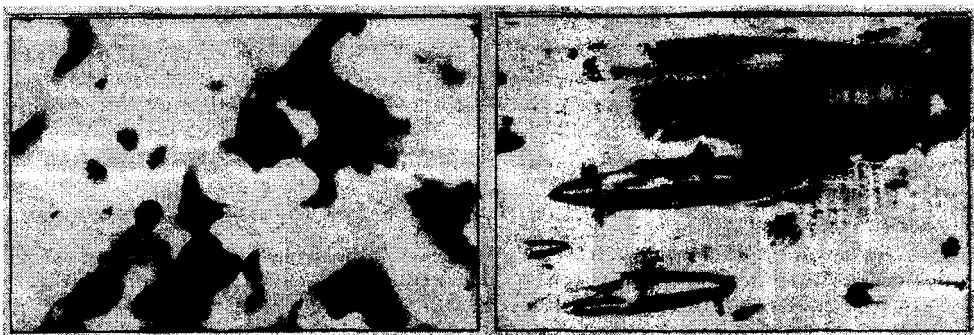
Характер преобразования каплеобразных фрагментов зависит от природы модификатора, введенного в полимер. В одних случаях (модификатор – ирганокс 1010) они не подвергаются деформированию, а охватывающая их основная масса материала принимает вытянутую в пространстве эллипсообразную форму (рисунок, б). При использовании в качестве модификатора п-ФДА (рисунок, в) каплеобразные включения не

отделяются от основного материала и при испытаниях вместе с ним приобретают вытянутую в пространстве эллипсообразную форму. При использовании в качестве модификатора ДФМГАК каплеобразные фрагменты при растяжении превращаются в сплошные вытянутые в пространстве эллипсообразные образования с одновременным появлением поперечных трещин (рисунок, г).

120 мкм



а)



б)



в)



г)

Микрофотографии пленок ПЭТФ:

1 – ПЭТФ исх; 2 – ПЭТФ + ирганокс 1010; 3 – ПЭТФ + п-ФДА; 4 – ПЭТФ+ДФМГАК  
(слева – вид структуры пленок до растяжения, справа – после растяжения)

**Выводы.** Установлено, что низкомолекулярные продукты, образующиеся в результате механодеструкции ПЭТФ при его криогенном диспергировании, отрицательно влияют на адгезионные и физико-механические свойства получаемых покрытий. Улучшения свойств покрытий можно добиться путем введения в дисперсный полимер стабилизаторов радикального действия или использования в качестве модифицирующей добавки ароматической бис-бициклоамидокислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.Л., Гартман Е.В., Лин Д.Г. Технологическая наследственность криогенно измельченного полиэтилентерефталата // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2001. – Т 6, № 2. – С. 47 – 50.
2. Миронович Л.Л., Лин Д.Г., Гартман Е.В. Исследование холодной кристаллизации криогенно диспергированного полиэтилентерефталата // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 129 – 130.
3. А.с. 163478 СССР, МКИ С 23, С 08/00. Способ получения полимерных покрытий на поверхности металлических изделий, Бюл. 11 // *Открытия. Изобретения*. – 1991. – № 11. – С. 84.
4. К вопросу о модифицировании покрытий из дисперсного полиэтилентерефталата / Л.Л. Миронович, Е.В. Гартман, Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2002. – Т. 7, № 3. – С. 50 – 52.