

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПОНИЖЕНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ И ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ПОКРЫТИЯХ ИЗ НИХ, ОКАЗЫВАЮЩИЕ, ЗНАЧИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ НА ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

С.С.Негматов, Т.У.Улмаксов,

Н.С.Абед, Б.М.Тожибоев

ГУП «Фан ва тараккиёт» ТГТУ им. И.Каримова

Аннотация: В данной статье подробно рассматриваются источники и причины возникновения внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях, а также их влияние на прочность и долговечность покрытий. Особое внимание уделено механизму возникновения напряжений вследствие испарения растворителей, полимеризации, адгезии к подложке и структурных изменений. Приведены экспериментальные и теоретические данные о влиянии толщины пленки, концентрации исходного раствора и скорости релаксационных процессов на величину внутренних напряжений.

Ключевые слова: полимерные покрытия, внутренние напряжения, адгезия, релаксация, усадка, подложка, лакокрасочные материалы, долговечность покрытия

Annotation: This article provides a detailed analysis of the sources and causes of internal stresses in polymer and paint coatings, along with their influence on mechanical strength and durability. Special focus is given to the mechanisms of stress development caused by solvent evaporation, polymerization, adhesion to the substrate, and structural transformations. Both experimental and theoretical findings are presented, demonstrating how film thickness, initial solution concentration, and the rate of relaxation processes affect internal stress levels.

Keywords: polymer coatings, internal stress, adhesion, relaxation, shrinkage, substrate, paint materials, coating durability

Annotatsiya: Ushbu maqolada polimer va lak-bo'yoq materiallarida hosil bo'ladigan ichki kuchlanishlarning manbalari, shakllanish sabablari va ularning qoplamalarning mustahkamligi va xizmat muddati bilan bog'liqligi chuqur tahlil qilingan. Xususan, suyuqlikning bug'lanishi, polimerizatsiya, substrat bilan adgeziya va struktura o'zgarishlari tufayli hosil bo'ladigan kuchlanishlar mexanizmlari yoritilgan. Maqolada qoplama qalinligi, boshlang'ich eritma konsentratsiyasi, relaksatsion jarayonlarning kechish tezligi kabi omillar ichki kuchlanishlarga qanday ta'sir qilishini ko'rsatib beruvchi ilmiy tajriba va nazariy qarashlar bayon etilgan.

Kalit so'zlar: polimer qoplamalar, ichki kuchlanish, adgeziya, relaksatsiya, ushlanish, substrat, lak-bo'yoq materiallari, qoplama pishiqligi.

В полимерных и лакокрасочных материалов и покрытиях внутренние напряжение возникает как в покрытиях, сформированных на жестких подложках [1-3], так в свободных пленках [3,5] и блочных, материалах [3-7], механические и адгезионные [2,3-6], электрофизические [5], теплофизические [6], и другие свойства покрытий и их долговечность [6,7].

Имеется два основных источника возникновения внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях:

1. Уменьшение объема формируемой пленки на поверхности субстрата-подложки вследствие испарения растворителей и, в результате химических реакций а также из-за формирования надмолекулярных структур.

2. Термическое сжатие при повышении температуры пленкообразования на поверхности твердого субстрата-подложки, обусловленное различием в коэффициентах линейного расширения пленки и подложки.

С увеличением внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях при прочих равных условиях, долговечность покрытия уменьшается [1,2,5,7-9].

Наиболее частой причиной разрушения полимерных и лакокрасочных покрытий различного назначения является растрескивание покровной пленки и её отслоение от подложки [1,2].

Трещины возникают, когда величина внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях превысит когезионную прочность пленки в определенных эксплуатационных условиях.

С ростом толщины покрытия увеличивается сила, сдвигающая покрытие с подложки, за счет действия внутренних напряжений, что снижает адгезионную прочность. Процесс отслоения покрытия, также как и разрыв пленки носит температурно-временной характер [1,2,8-9].

Долговечность покрытия определяется в формуле в следующем виде [19].

$$\tau = \tau_0 * e^{\frac{U_0 - \gamma * \sigma}{k * T}} \quad (1.1)$$

- τ_0 константа, зависящая от природы полимера или адгезионной связи;
- U_0 константа, определяющая энергетический барьер который необходимо преодолеть, чтобы тепловые флуктуации могли разрушить покровную пленку или адгезионную связь;
- γ константа чувствительная к структурным изменениям покрытия или поверхностных слоев адгезионного шва;
- σ величина внутренних напряжений или усилий, действующих на адгезионный шов;
- k постоянная Больцмана;
- T абсолютная температура.

На величину внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях оказывают влияние технологические, конструктивные и эксплуатационные факторы.

Внутренние напряжения, возникающие при формировании полимерных покрытий, обычно рассматриваются как механическая характеристика и рассчитываются как произведение модуля упругости полимера на величину усадки

или на разность коэффициентов линейного расширения при термическом отверждении [3,6]. Под усадкой полимера подразумевается уменьшение линейных или объемных размеров образцов в результате удаления растворителя или дисперсионной среды или протекания процесса полимеризации. При определении внутренних напряжений в процессе термического отверждения покрытий учитывается разность коэффициентов линейного расширения полимера и подложки; в случае применения подложек, поглощающих жидкую фазу, разность усадки покрытия и подложки.

Впервые на неправильность такой трактовки причин возникновения внутренних напряжений при формировании полимерных покрытий было указано в работах В.А. Каргина и А.В. Лыкова с сотр. [7, 10]. В них показано, что внутренние напряжения, возникающие при формировании полимерных покрытий, существенно зависят от скорости протекания релаксационных процессов и определяются не всей усадкой системы, а только незавершенной усадкой, проявляющейся после перехода раствора в студнеобразное состояние. В работах авторов [4,11] было показано, что внутренние напряжения зависят от числа, природы и распределения локальных связей в системе и могут быть использованы как основная характеристика при изучении кинетики формирования и старения полимерных покрытий.

Усадка является физическим свойством материала и сама по себе не приводит к возникновению внутренних напряжений. Равномерная усадка по толщине и площади пленки не сопровождается появлением внутренних напряжений. Это имеет место при формировании очень тонких пленок на неадгезирующих подложках. С увеличением толщины свободных пленок в них возникают внутренние напряжения в результате неравномерного отверждения, обусловленного 'неодинаковой скоростью удаления растворителя по толщине образца или неравномерным протеканием полимеризации. Величина внутренних напряжений значительно возрастает при формировании пленок на адгезирующих подложках и тем больше, чем выше прочность адгезионного взаимодействия. Причина этого явления связана с незавершенностью релаксационных процессов.

Для выявления роли усадки в определении величины внутренних напряжений исследовалась [11] физическая природа явления усадки и было показано, что она тесно связана и определяется основными закономерностями процесса пленкообразования. Усадка пленок, как и возникшие в них внутренние напряжения, не зависят от плотности, удельного веса полимера и конечного объема, а определяется факторами, влияющими на скорость процесса застудневания раствора или скорость нарастания вязкости в процессе пленкообразования. В связи с этим внутренние напряжения, возникшие в процессе формирования пленок, носят релаксационный характер, пропорциональны объему растворителя, испарившегося из студня, и будут тем выше, чем больше растворителя содержала пленка в момент ее перехода в студень. Основные закономерности в изменении усадки и внутренних напряжений, изученные в этих работах на примере нитрата целлюлозы и ацетата целлюлозы, были подтверждены при исследовании внутренних напряжений в процессе формирования покрытий из других полимерных систем, содержащих испаряющийся растворитель, например из растворов желатина [12, 13], поливинилового спирта и его производных [11, 14].

С использованием этих закономерностей, изменяя концентрацию исходного раствора или количество растворителя к моменту застудневания системы и образования адгезионной связи, удалось резко понизить внутренние напряжения в полимерных покрытиях [11-14]. Из данных о влиянии концентрации исходного раствора желатины на внутренние напряжения, скорость удаления растворителя и прочность склеивания следует, что с повышением концентрации исходного раствора скорость удаления растворителя уменьшается и к моменту застудневания системы, который характеризуется резким уменьшением скорости сушки, в студнях, полученных из более концентрированных растворов, содержалось меньшее количество растворителя. Замедление скорости сушки с увеличением концентрации исходного раствора приводит к увеличению старости протекания релаксационных процессов и способствует понижению внутренних напряжений. С увеличением толщины пленки зависимость скорости нарастания внутренних напряжений и их предельных значений от концентрации-исходного раствора вы-

ражена более резко вследствие неоднородности структуры пленки, у которой от слоя к слою изменяются концентрация сухого вещества и вязкость системы; при этом прочность склеивания с увеличением толщины пленки уменьшается. Неоднородность структуры пленки по толщине и наличие градиента влагосодержания [6,11,14] способствуют возникновению в системе дополнительных внутренних напряжений и проявляется в большей степени в системах, содержащих к моменту застудневания наибольшее количество растворителя. В пленках толщиной меньше 100 мкм в результате более равномерной сушки и ориентирующего влияния подложки, разность в величине предельных критических напряжений для покрытий, сформированных из растворов различной исходной концентрации, меньше. Из приведенных данных следует, что с увеличением концентрации исходного раствора желатины интенсивность сушки уменьшается, увеличивается скорость протекания релаксационных процессов и снижаются внутренние напряжения.

Таким образом, не всякое изменение линейных размеров и объема пленки, формирующейся из растворов полимеров, приводит к возникновению внутренних напряжений. Внутренние напряжения определяются усадкой студней, образующихся в процессе формирования покрытий, и начинают проявляться после их образования вследствие торможения релаксационных процессов. В связи с этим на внутренние напряжения в покрытиях оказывают влияние факторы, определяющие скорость процесса студнеобразования. К числу таких факторов кроме концентрации исходного раствора относится влияние природы растворителя и различных структурирующих добавок.

Процесс формирования покрытий из мономерных и олигомерных систем, осуществляемый в результате протекания полимеризации их непосредственно на подложке, сопровождается также усадкой пленки. В этом случае, как и при формировании покрытий из растворов полимеров, на величину внутренних напряжений оказывает влияние только незначительная часть общей усадки, проявляющаяся после гелеобразования в системе. Окорость структурообразования в таких системах определяется числом функциональных групп, участвующих в

полимеризации, и скоростью их использования и зависит от химического состава пленкообразующего, концентрации раствора, природы и концентрации инициаторов и ускорителей полимеризации, условий формирования.

Было показано [26], что усадка зависит от молекулярной массы, строения и гибкости полимерной цепи. Длинные полимерные цепи имеют иную упаковку, чем упаковка мономера. У полимеров с гибкими цепями уменьшение объема при полимеризации мономера больше, чем у полимеров с жесткими цепями. При изучении сополимеризации ненасыщенного полиэфира и стирола или метилметакрилата установлено, что плотность упаковки молекул возрастает с уменьшением в смеси концентрации полиэфира, так как при этом увеличивается подвижность и гибкость структуры полимера. Усадка полимеров изменяется также в зависимости от физических факторов - температуры полимеризации, скорости нагревания и охлаждения, содержания и природы наполнителей [17,18].

Введение минеральных порошкообразных наполнителей в армированные покрытия вызывает дополнительное нарастание внутренних напряжений в случае прочного взаимодействия на границе полимер - наполнитель [28], хотя при этом наблюдается уменьшение усадки покрытий.

Из приведенных экспериментальных данных и результатов работ [11, 18, 19-25] следует, что значительная доля усадки при формировании пленок проявляется в период студнеобразования и не сопровождается возникновением внутренних напряжений в системе из-за быстрого протекания релаксационных процессов. Значительное влияние на величину внутренних напряжений оказывает прочность взаимодействия на границе полимер - подложка и полимер - наполнитель, влияющая на заторможенность релаксационных процессов. Внутренние напряжения могут возникать также при формировании пленок и блочных материалов в результате их неравномерного отверждения, обусловленного неодинаковой скоростью протекания полимеризации или удаления растворителя в отдельных слоях материалов. В этом случае нарастание вязкости и структурирование отдельных слоев происходит с разной скоростью, и каждый последующий слой материала является своеобразной подложкой для предыдущего

слоя, замедляющей скорость протекания релаксационных процессов. В работах [7, 20,21] приведены результаты исследования возникновения напряжений в таких системах и их распределение в процессе формирования.

Существенное влияние на неравномерность отверждения блоков, пленок и покрытий оказывает также наличие температурного поля, особенно при формировании образцов из систем, полимеризующихся с выделением тепла. В результате этого физико-химические характеристики поверхностных и внутренних слоев неодинаковы, а надмолекулярная структура их различна. В случае термического отверждения образцов внутренние напряжения пропорциональны также градиенту температуры; возникающему вследствие неравномерного нагревания и охлаждения образцов [10].

Следовательно, внутренние напряжения возникают как в покрытиях, сформированных на подложках [3, 4, 5], так и в свободных пленках [6, 7] и блочных материалах [8,9 10]. Причиной возникновения внутренних напряжений является замедление релаксационных процессов в системе, обусловленное неравномерным отверждением отдельных слоев вследствие неодинаковой скорости протекания полимеризации, наличия градиента температуры или влагосодержания или взаимодействием полимера с поверхностью твердых тел - подложкой, наполнителями, армирующими материалами. Для полимерных покрытий решающее влияние на незавершенность релаксационных процессов оказывает взаимодействие полимера с подложкой. При отсутствии такого взаимодействия в покрытиях возникают незначительные внутренние напряжения. С увеличением прочности взаимодействия на границе полимер- подложка или полимер - наполнитель внутренние напряжения резко возрастают.

Внутренние напряжения, возникающие при формировании покрытий, оказывают существенное влияние на механические, адгезионные [4,5,11], электрофизические [12], теплофизические [13] и другие свойства покрытий и являются критерием, определяющим их долговечность [14,15].

В связи с этим для создания физико-химических основ формирования полимерных покрытий и разработки путей понижения внутренних напряжений

необходимо проведение исследований, направленных на изучение влияния различных физико-химических и технологических факторов на величину внутренних напряжений и кинетику их нарастания при формировании и старении полимерных покрытий.

Рассмотрим свободную пленку из лака или эмали с содержанием растворителя W ; длина пленки l_0 , ширина b_0 и толщина t_0 [26. с 70-72]. За время Δt концентрация растворителя в пленке уменьшится на ΔW , отчего ее размеры сократятся до l_1, b_1 и τ_1 , т. е. пленка получит относительную усадку

$$\Delta \epsilon_y = \frac{l_0 - l_1}{l_0} = \frac{b_0 - b_1}{b_0} = \frac{\tau_0 - \tau_1}{\tau_0} \quad (1.6)$$

При этом в пленке не возникнет никаких внутренних напряжений. Это подтверждено опытами при формировании полимерных пленок на поверхности ртути. Если же такая пленка будет нанесена на жесткую подложку, то при испарении растворителя сократится только ее толщина, а длина и ширина не изменятся; таким образом, пленка окажется растянутой на величину $\Delta \epsilon_y$. В результате в ней возникнут внутренние напряжения. В данном случае пленка будет находиться в плосконапряженном состоянии.

Обозначим внутренние напряжения, возникшие в покрытии при содержании растворителя W , через σ_w . Подвергнем такую пленку дальнейшему высушиванию в течение малого времени Δt . За это время содержание растворителя в лаковой пленке уменьшится на ΔW , а линейная усадка возрастет на

$$\Delta \epsilon_y = \alpha \Delta W \quad (1.7)$$

где α - коэффициент линейной усадки.

Если взятый интервал концентрации растворителя ΔW достаточно мал, то мгновенный модуль упругости при растяжении E_1 можно считать постоянным. Приращение усадки $\Delta \epsilon_y$ вызовет приращение внутренних напряжений, которое определится уравнением:

$$\Delta \sigma_w = \Delta \epsilon_y E_1 / (1 - \mu) \quad (1.8)$$

Это соотношение, однако, справедливо лишь в случае, когда все приращение усадки $\Delta \varepsilon$ является упругим. В действительности же за время сушки $\Delta \tau$ под действием внутреннего напряжения σ_B в пленке лака в общем -случае будут развиваться кроме упругой ε_1 высокоэластическая ε_2 и пластическая ε_3 деформации. С учетом этого уравнение (1.3) примет вид:

$$\Delta \sigma_B = (\Delta \varepsilon - \varepsilon_3) E_k / (1 - \mu) \quad (1.9)$$

где E_k , μ -кажущийся модуль упругости при растяжении и коэффициент Пуассона соответственно.

Кажущийся модуль упругости определяется уравнением:

$$E_k = \sigma / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tau) \quad (1.10)$$

где $\varepsilon_2 \tau$ - относительная высокоэластическая деформация, развивающаяся за время τ под действием приложенного напряжения σ .

Выразив деформации ε_1 , ε_2 и ε_3 из законов Гука, Кельвина - Фойгта и Бингама и подставив выражение (1.5) в уравнение (1.3), получим:

$$\Delta \sigma_B = \left(\alpha \Delta W - \frac{(\sigma_B - \sigma_0) \Delta \tau}{2n} \right) \frac{1}{\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_\infty} \left(1 - e^{-\frac{\Delta \tau}{\tau}} \right)} * \frac{1}{1 - \mu}$$

где σ_0 - предел текучести пленки при содержании растворителя W ; η - вязкость пленки; τ - период релаксации; E_∞ - равновесный высокоэластический модуль упругости при растяжении пленки*.

При изменении в процессе высушивания покрытия содержания растворителя от W_n до W_k в нем возникнут внутренние напряжения

$$\sigma_B = \sum_{W_n}^{W_k} \Delta \sigma_B \quad (1.12)$$

Рассмотрим два крайних случая.

1. При очень медленном высушивании покрытия (при $\Delta \tau \rightarrow \infty$) механизм усадки состоит в вязком течении для линейных полимеров или в высокоэласти-

ческой деформации для сетчатых полимеров. В первом случае приращение внутренних напряжений равно нулю, т.е. происходит полная релаксация напряжений. Во втором случае возникнут внутренние напряжения, определяемые высокоэластическим модулем E_∞ :

$$\Delta\sigma_v = 2\Delta\epsilon_y E_\infty \quad (1.13)$$

2. При быстром высушивании покрытия ($\Delta\tau \rightarrow 0$) величина $\Delta\sigma_v$ достигает своего максимального значения и описывается уравнением:

$$\Delta\sigma_v = \Delta\epsilon_y E_1 / (1 - \mu) \quad (1.14)$$

Будем считать, что вся деформация растяжения (усадка), возникшая в пленке при ее отверждении, является упругой. Тогда соответствующее приращение напряжения будет предельным ($\Delta\sigma_{пр}$). Суммарные внутренние предельные напряжения в покрытии при изменении влажности от W_n до W_k описываются уравнением:

$$\sigma_{пр} = \sum_{W_n}^{W_k} \Delta\sigma_{пр} \quad (1.15)$$

Из уравнений (1.14) и (1.15) следует, что для определения предельных внутренних напряжений достаточно иметь кинетические кривые усадки ϵ_y и мгновенного модуля упругости E_1 . Для вычисления же действительных внутренних напряжений в покрытии необходимо дополнительно знать [см. уравнение (1.11)] высокоэластический модуль E_2 , вязкость η и период релаксации τ . Так как эти параметры получить весьма трудно, а то и вообще невозможно, то на практике проще определить кажущийся модуль упругости E_k из деформационных кривых и вести расчет σ_v по уравнению (1.9).

Теория возникновения внутренних напряжений рассмотрена здесь на примере покрытий, отверждающихся в результате испарения растворителя, однако полученные уравнения и закономерности справедливы для любых способов отверждения покрытий. Установленные теоретические положения использовались для анализа внутренних усадочных и термических напряжений в покрытиях из термопластичных и термореактивных полимеров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года №УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы».
2. Негматов С.С. Технология получения полимерных покрытий- Ташкент, Узбекистан, 1975. -232 с.
3. Белий В.А. и др. Тонкослойные полимерные покрытия.- Минск: Наука и техника, 1976.-416 с
4. Сухарева Л. А., Воронков В. А., Зубов П, И. — Высокомол. соедин., 1969, сер. А, т. 11, с. 407.
5. Зубов П. И., Лепилкина Л.А., - Вести. АН СССР, 1962, №3, с.49
6. Зубов П. И., - Вести. АН СССР, 1963, №12, с.32
7. Зубов П. И., Структура и свойства полимерных покрытий. М.:Химия, 1982, 113с. Сухарева Л. А., Воронков В. А., Зубов П, И. — Коллоид. ж., 1971, т. 33, с. 592.
8. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. 1967, т.176, с. 336.
9. Сухарева Л. А., Иванова С. С., Зубов П. И. — Высокомол. соедин., 1973, сер. А, т. 15, с. 2506.
- 10.Куксин А. Н., Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Безрук Л. И. — Высокомол. соедин., 1970, сер. А, т. 12, с. 2332.
- 11.Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. — Полиэфиракрилаты. М., Наука. 1967. 372 с.
- 12.Зубов П. И., Осипов Е.А, Сухарева Л.А-Высокомол. Соед., 1964, т.6, с.811.
- 13.Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. Л.:Химия 1970, Гуль В.Е. и др. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Химия,1969, 248с
- 14.Бартенов Г.М, Заленов Ю.В. курс физики полимеров. Л.:Химия 1976., с 288. М.Морозова Е. М., Елисеева В. И. — В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев, Наукова думка, 1973, с. 73.

15. Яблоков Г. А., Сухарева Л. А., Киселев М. Р., Зубов П. И. Деп. № 1161—69. ВИНТИ. Яблоков Г. А., Сухарева Л. А., Киселев М. Р. и др. — Коллоид, ж., 1970, т. 32, № I, с. 137.

16. Черский И.Н. О критериях работоспособности и прогнозировании долговечности металлополимерных узлов трения. Трение и износ. Том 1, №6, 1980, с.1021-1028; Энциклопедия полимеров. М.: советская энциклопедия, Т1, 1972, 1224с; Т2, 1974, 1032с.6 Т3, 1977, 1152с.

17. Негматов С.С. Исследование долговечности полиэтиленовых покрытий, канд. ДиссТашПи, Ташкент, 1969, 121 с.

18. Шрейнер С. А., Зубов П. И., ДАН, 1959, т. 124, № 5, с. 1102-1104.

19. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров М.1971,-142 с

20. Воронин И.В., Лаврентьев В.В. – Высокомол. соедин., 1979, сер. А, т. 21, с. 1742.

21. Иденбом В. Л.—Стекло и керамика, 1956, № 9, с. 18.

22. Зубов П. И., Осипов Е. А.3 Сухарева Л. А. — Высокомол. соедин., 1964, т. 6, с. 811.

23. Каргин В, А., Штединг М. П. — ЖФХ, 1946, т. 20, с. 727.

24. Шрейнер С. А., Зубов П. И., 1959, с. 1102; Коллоид, ж., 1960, т. 22, с. 497; 1957, т. 19, с. 651.

25. Остриков М. С., Духнина Т. П., Леви С. М. — Ж. науч. прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, т. 9, с. 259.

26. Тимошенко С.П. Пластинки и оболочки. М., Физматгиз, 1963, 636 с.