

УДК 620.183:539.238

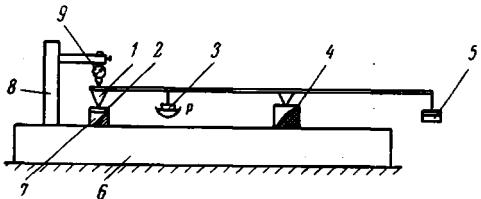
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЕЕ СТРУКТУРЫ У ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

*Е. Б. Тростянская, М. М. Гольдберг, А. А. Черников*

Адгезионное взаимодействие полимера с поверхностью металла или минерального наполнителя определяет прочность пластических масс, клеевых соединений, защитных покрытий. Обычно адгезию косвенно характеризуют прочностью сцепления полимерной пленки с подложкой, что правомерно только в отдельных случаях. Многие наблюдения указывают, что структура полимера в зоне действия адгезионных сил отлична от структуры полимера в объеме. Некоторые исследователи полагают, что плотность полимера в этой зоне должна быть выше [1], другие считают, что ориентация макромолекул под влиянием поверхностной энергии под-

Рис. 1. Принципиальная схема прибора для разрезания пленок и покрытий:

1 — нож, 2 — образец с покрытием, 3 — груз, 4 — стеклянная (керамическая) опора, 5 — противовес, 6 — основание, 7 — металлическая опора, 8 — стойка для микроиндикатора, 9 — микроиндикатор



ложки затрудняет их участие в кристаллообразовании, поэтому плотность полимера в зоне действия адгезионных сил ниже, чем в объеме [2]. О протяженности слоя полимера, находящегося под влиянием подложки, мнения столь же противоречивы [3—6].

Одним из характерных показателей структурных особенностей полимера является его твердость, поэтому воспользовавшись прибором [7], предложенным для относительной оценки прочности сцепления покрытия с подложкой по усилию разрезания, мы модифицировали его для определения твердости пленки на различном расстоянии от подложки.

Схема прибора, названного нами «Дифференциальный твердомер для полимерных материалов — МАТИ» (ДТПМ — МАТИ), представлена на рис. 1. Пленка, нанесенная на подложку, разрезается ножом клиновидной формы под действием дискретно-нарастающей нагрузки. Нагрузка на ноже увеличивается на  $\Delta P$  после достижения равновесной деформации пленки, на что указывает прекращение перемещения стрелки микроиндикатора. При полном разрезании пленки, нанесенной на металлическую подложку, замыкается электрическая цепь, в результате чего зажигается сигнальная лампочка. Плавное подведение ножа к пленке обеспечивается противовесом. Глубина проникновения ножа  $\Delta h$  в покрытие с приращением груза  $\Delta P$  фиксируется с точностью 0,25  $\mu\text{m}$ . По глубине проникновения ножа можно определить приведенную твердость  $H_{pr}$  (среднюю величину в пределах данной глубины) и дифференциальную

тврдость  $\Delta H$ , т. е. тврдость в зоне  $\Delta h$ .

$$H_{\text{пр}} = \frac{\sum_{i=0}^n \Delta P \cdot K \cdot \cos \frac{\alpha}{2}}{2l \cdot \sum_{i=0}^n \Delta h} \kappa G / \text{мм}^2 \quad (1)$$

$$\Delta H = \frac{\Delta P \cdot K \cdot \cos \frac{\alpha}{2}}{2l \cdot \Delta h} \kappa G / \text{мм}^2, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — угол заточки ножа;  $l$  — длина лезвия ножа в  $\text{мм}$ ;  $K$  — соотношение плеч рычага, передающего нагрузку на нож.

Предварительными исследованиями установлено, что тврдость металла не влияет на результаты определения тврдости пленок, свободно лежащих на ней. С увеличением угла заточки ножа несколько возрастает усилие, требуемое для разрезания

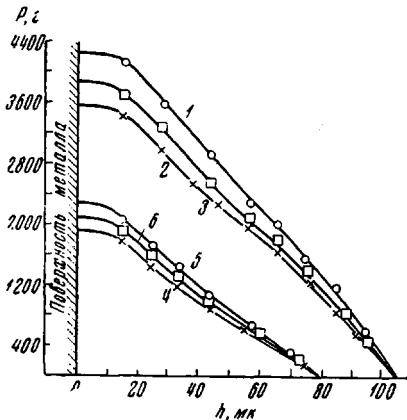


Рис. 2. Глубина проникновения ножа в пленки, свободно лежащие на поверхности металла, из Ф-4М (1—3) и полиэтилена низкой плотности (4—6) при разных углах заточки в зависимости от нагружения:

1 и 4 — для ножа 90°; 2 и 5 — для ножа 46°; 3 и 6 — для ножа 30°

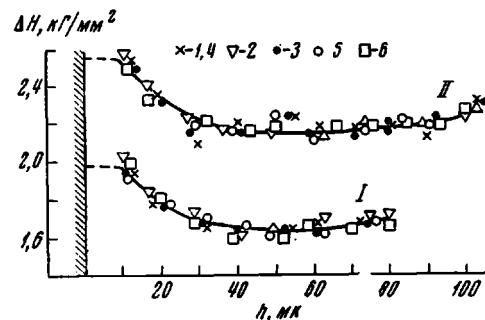


Рис. 3. Дифференциальная тврдость свободнолежащих пленок из полиэтилена низкой плотности (I) и из Ф-4М (II) в зависимости от твердости подложки и угла заточки:

I — на алюминии; 2 — на каленой стали У12; 3 — на отожженной стали-3; 4 — для ножа  $\alpha = 30^\circ$ ; 5 — 90° и 6 — 46°

пленки, но форма кривой  $P = f(h)$  остается без изменений, а следовательно не изменяются и показания тврдости (рис. 2—3).

Для устранения конкурирующего влияния растворителя на адсорбцию полимера металлической поверхностью тонкую пленку получали оплавлением порошка полимера, напыленного на металл. Для фиксации прибором ДТПМ — МАТИ явлений, происходящих в пограничном слое, адгезионные силы и протяженность пограничного слоя были нами увеличены предварительной поляризацией напыленного порошка электрическим полем высокого напряжения.

Поляризованный порошок, прочно удерживаемый поверхностью, оплавляли до образования сплошной пленки. Судя по результатам определения прочности сцепления, полимер не успевает утратить ориентацию, вызванную электрическим полем, в процессе оплавления порошка в пленку.

На рис. 4 представлены результаты определения усилия разрезания пленок из полиэтилена высокой плотности (МРТУ-405-890-65) марки П4040-Л, нанесенных вышеуказанным способом на различно подготовленную поверхность стали-3 (обезжиренную, оцинкованную, фосфатированную, хромированную). Полиэтилен напыляли в электрическом поле напряжением в 100 кВ с последующим оплавлением его на металле в индукторе при 260—300° охлаждением со скоростью 11—15 град/сек и прикаткой обжимными валками [8].

Для сравнения на том же рисунке приведены усилия разрезания свободной пленки из того же полимера, изготовленной экструдированием.

Согласно полученным данным, в зоне 10 мк от поверхности стали усилия разрезания пленки, нанесенной на обезжиренную поверхность, продолжают возрастать, в то время как пленка, свободно лежащая на ней, разрезается без приложения дополнительной нагрузки. С изменением метода подготовки поверхности и соответственно структуры поверхностного слоя изменяется усилие разрезания покрытия. Наиболее высока нагрузка при разрезании пленки, нанесенной на хромированную поверхность.

На рис. 5 результаты эксперимента представлены в координатах  $\Delta H = f(h)$ . Обращает на себя внимание то обстоятельство, что твердость полиэтиленового покрытия начинает постепенно возрастать по мере приближения к поверхности металла. Обезжиренная поверхность стали распространяет свое влияние в покрытии на расстояние 10—15 мк. Зона влияния металлической поверхности заметно возрастает с переходом от обезжиренной поверхности к фосфатированной и оцинкованной поверх-

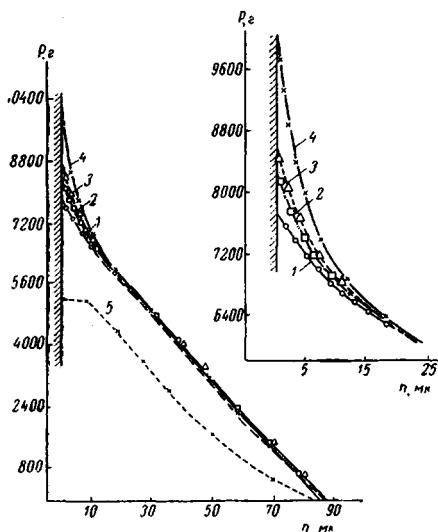


Рис. 4. Глубина проникновения ножа в пленку и в покрытие из полистиолена высокой плотности на стали с разной подготовкой поверхности в зависимости от нагружения:

1 — обезжиренная; 2 — фосфатированная; 3 — оцинкованная; 4 — хромированная поверхность стали; 5 — свободнолежащая пленка

В правом углу рисунка приведена зависимость  $P = f(h)$  в масштабе 2 : 1

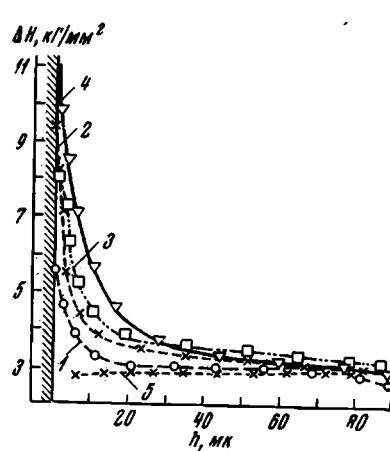


Рис. 5. Изменение дифференциальной твердости по толщине покрытий из полистиолена высокой плотности на стали с различно подготовленной поверхностью:

1 — обезжиренная; 2 — фосфатированная; 3 — оцинкованная; 4 — хромированная поверхность стали; 5 — свободнолежащая пленка

ностям, достигая наибольшего значения в случае хромированной поверхности. Влияние хромированной поверхности распространяется в пленке на расстояние 30—35 мк. В зоне контакта пленки с хромированной поверхностью металла твердость пленки возрастает в три раза, с фосфатированной и оцинкованной — около 2,7 раза; с обезжиренной — в 1,7 раза. Во всех случаях твердость покрытия полиэтиленом в слоях, контактирующих с металлом выше, чем твердость в пленке, изготовленной экструзией. Это указывает на более плотную упаковку макромолекул полиэтилена, ориентированных электрическим полем высокого напряжения и зафиксированных в этом состоянии оплавлением в индукторе на поверхности металла. По-видимому, чем выше энергия металлической поверхности, тем выше плотность упаковки полиэтилена.

Аналогично влияние металлической поверхности на структурирование пленки сополимера тетрафторэтилена с гексафтпропиленом (фторо-

пласт = 4М (Ф-4М)). Порошок сополимера был напылен на поверхность алюминия марки А-1 (рис. 6) в электрических полях с различными напряжениями, оплавлен в печи при  $420 \pm 10^\circ$  в течение 6 мин. с последующим охлаждением с различными скоростями.

Дифференциальная твердость покрытия Ф-4М в пограничном с металлом слое достигает  $14 \text{ кГ/мм}^2$  при напряжении  $100 \text{ кВ}$  и постепенно падает с понижением напряжения электрического поля. Твердость пленки, полученной напылением порошка без поляризации его в электрическом поле, составляет всего  $4,5 \text{ кГ/мм}^2$ . Следовательно, поляризационная ориентация макромолекул полимера в электрическом поле до оплавления его в пленку является решающим фактором в процессе образования пограничного слоя.

Вторым фактором, определяющим структуру пограничного слоя, является скорость охлаждения. При высокой скорости охлаждения (540 или  $240 \text{ град/мин}$ ) дифференциальная твердость пограничного слоя возрастает в 1,2–1,5 раза по сравнению с твердостью полимера (кривые 6 и 7 на

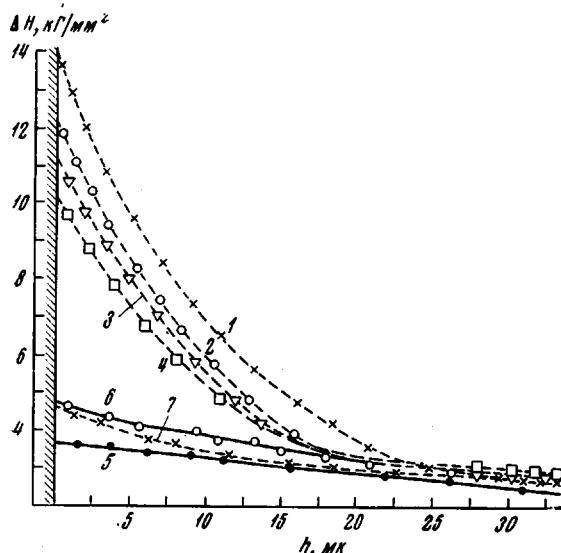


Рис. 6. Дифференциальная твердость покрытий из Ф-4М на алюминии А-1 при напылении  $100 \text{ кВ}$  (1),  $75$  (2),  $50$  (3),  $25$  (4), без электрического поля (5)

Скорости охлаждения расплава, град/мин: 1—5 — 2; 6 — 240 и 7 — 540

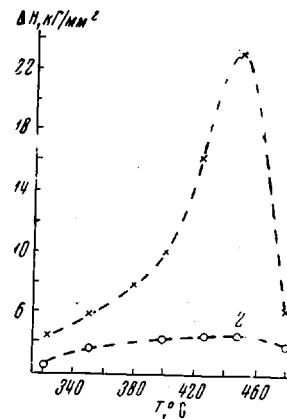


Рис. 7. Дифференциальная твердость покрытий из Ф-4М на алюминии А-1 в зависимости от температуры подложки при наличии электрического поля высокого напряжения (1) и без него (2)

(рис. 6), при медленном охлаждении ( $2 \text{ град/мин}$ ) дифференциальная твердость пограничного слоя в 6 раз выше твердости полимера (кривая 1 на рис. 6).

Длительно сохраняющаяся ориентация полимера в электрическом поле, допускающая оплавление порошка и длительное охлаждение пленки, очень быстро утрачивается, если поверхность металла имеет температуру выше  $420^\circ$  (рис. 7, кривая 1). Кривая зависимости твердости пограничного слоя от температуры металла проходит через ярко выраженный максимум, до которого нагрев полимера способствует уплотнению адсорбированного слоя полимера, за пределами его преобладает эффект дезориентации, который нарушает плотность упаковки адсорбционных слоев.

## Выводы

1. Показана возможность оценки структуры полимерных пленок в зоне контакта их с металлической поверхностью измерением твердости полимера на различной глубине.

2. Установлено, что твердость покрытий из полиэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ( $\Phi$ -4М), нанесенных на металл напылением порошка в электрическом поле высокого напряжения с последующим оплавлением в зоне контакта, значительно выше, чем в объеме.

3. Твердость пограничных слоев полимерных покрытий изменяется в зависимости от способа подготовки поверхности металла, температуры подложки, скорости охлаждения расплава и величины напряжения электрического поля на сетке в камере напыления.

Московский авиационный  
технологический институт

Поступила в редакцию  
17 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Физико-химические свойства диэлектриков, Изд-во АН СССР, 1934, стр. 241.
2. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 107.
3. J. E. Rutzler, Jr., Adhesives Age, 2, 39, 1959.
4. В. В. Дерягин, Н. Н. Кротова, Докл. АН СССР, 61, 849, 1948.
5. Г. И. Дистлер, С. А. Кобзарева, Исследование в области поверхностных сил, III конференция, изд-во «Наука», 1967.
6. Н. И. Егоренков, Материалы XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
7. Y. Tomay, S. Tanaka, J. Appl. Polymer Sci., 11, 297, 1967.
8. Е. Б. Тростянская, В. В. Березовский, Пласт. массы, 1968, № 3, 45.

---

## STRUCTURE OF THE POLYMERIC FILM IN THE ZONE OF CONTACT WITH METAL SURFACE

*E. B. Trostyanskaya, M. M. Gol'dberg, A. A. Chernikov*

### Summary

Hardness of coating of low pressure polyethylene and fluorocopolymer, casted on the metal by high strain electrical field spraying of the polymer powders with following melting in the inductor or oven, is much higher near the metal surface, than in the volume. The way of preparation of the metal surface and the rate of cooling of the fluoropolymer melt effect the hardness in the contact zone and in the substance.

---