

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. В. А. Зубов, З. М. Рзаев

**Эволюция внутренних напряжений в покрытиях
на основе оловоорганических полимеров**

Исследованы внутренние напряжения в оловоорганических полимерных покрытиях толщиной 1—120 мкм на стали. Установлено, что пленка состоит из клубков (агломератов клубков) макромолекул при получении ее из концентрированных растворов (положительные значения внутренних напряжений) и пачек — из разбавленных (отрицательные значения внутренних напряжений). Макроструктура пленок определяется их пористостью и наличием крупных (~0,1 мкм) структурных образований. Представлены модели наблюдаемых явлений.

Пленкообразующие на основе оловоорганических полимеров (ОП) используют для получения необрастающих композиций и покрытий. Формирование структуры покрытия зависит от многих факторов [1], понимание которых для ОП важно при прогнозировании защитных свойств и состояния пленки.

Цель настоящей работы — изучение внутренних напряжений в тонких пленках ОП в начальный период их формирования.

ОП получали по методикам [2, 3]. Растворители использовали марки ч. д. а. Образцы пленок для электронной микроскопии получали путем касания препаративной сеточкой раствора ОП на подложке с низкой поверхностной энергией (ПЭ, ПТФЭ) и быстрого отвода ее в сторону. При этом происходит удаление растворителя и фиксирование структуры раствора в пленке толщиной 10—15 нм. Расчет показал [4], что при толщине 10 нм и скорости испарения растворителя $(4-8) \cdot 10^{-2}$ г/м²·с и концентрации ОП 1 мас.%, время высыхания составляет 0,12—0,06 с. Такие пленки легко просвечиваются электронным лучом (60 кВ). Внутренние напряжения в покрытиях изучали консольным методом [5]. Растворы ОП наносили кисточкой на стальные пластинки размером 0,08×7×1500 мм (пружинная сталь, $E_a = 105\,500$ МПа). Величину внутренних напряжений рассчитывали по методике [6]. Точность измерения составляла $\pm 0,1$ МПа. Толщину тонких покрытий (1—3 мкм) определяли на основании весовых измерений, толстых покрытий (более 5 мкм) — с помощью микрометра.

Структура пленок политри-*n*-бутилстанилметакрилата (ПТБСМ), полученных из октана ($c < 0,1$ мас.%), по данным электронной микроскопии, представлена преимущественно плотно упакованными пачками (рис. 1, а). Пленки ПТБСМ, полученные из разбавленных ксилольных растворов, имеют аналогичную структуру. Расчетное число цепей в пачке 4—5. В пленках ОП, полученных из концентрированных растворов ($c > 1$ мас.%), количество пачек резко уменьшается и при $c = 30\%$ структура представлена в основном глобулами (30—300 нм) и глобулярными образованиями (до 2 мкм) (рис. 1, б). В сополимерах ТБСМ с метилметакрилатом (ММА) (1 : 1), приготовленных из разбавленных растворов, обнаружены преимущественно фибриллярные структуры толщиной 30 нм и длиной до 1,7 мкм (рис. 1, в). В пленках сополимера ТБСМ с бутилметакрилатом (БМА) (1 : 1) имеются

крупные структурные образования яйцевидной формы, размером 0,1 мкм (рис. 1, г). Увеличение метакрилатной компоненты до 5 : 1 приводит к уменьшению размеров как фибрил, так и глобул. В отличие от сополимеров пленки терполимера *бис*-три-*n*-бутилстанилмалеата (*бис*-ТБСМ), стирола и ММА (рис. 1, д) и сополимера *бис*-ТБСМ со стиролом (рис. 1, е) имеют пористую структуру, а макромолекулы собраны в глобулы. Слабые защитные свойства таких полимеров, по-видимому, обусловлены их сильно развитой пористостью [7]. Замена растворителя мало влияла на пористость пленок терполимера. Однако дополнительное введение в цепи звеньев БМА или ММА несколько понижает пористость, но не устраняет ее полностью.

Одним из наиболее важных свойств защитных пленок является возникновение и развитие в них внутренних напряжений, которые приводят к механическому разрушению покрытия. Природа их еще до конца не выяснена. Так, авторы работы [5] считают, что причиной внутренних напряжений является усадка пленки в процессе испарения растворителя. В последующих работах, на наш взгляд, делается более аргументированный вывод о релаксационной природе явления, обусловленного перестройкой фрагментов цепей макромолекул и структурных образований в пленке формирующегося покрытия [1, 8]. Адсорбция макромолекул из раствора на высокозергетические поверхности (100—1000 мДж/м²) уменьшает конформационный набор и подвижность цепей и сегментов, что приводит к медленной перестройке структуры полимера в граничном слое по сравнению с остальной массой пленки. Из этого следует важность понимания развития и возникновения внутренних напряжений в тонких пленках, близких по толщине, к граничному слою (≈ 10 мкм).

На рис. 2, а представлены кривые изменения внутренних напряжений в покрытиях, полученных из растворов ПТБСМ. В пленках, образованных из концентрированных растворов, внутренние напряжения являются положительными. С уменьшением толщины покрытия они возрастают, при этом релаксационные эффекты становятся более выражеными. В толстых пленках сжатие полимера в граничном слое компенсируется противоположными эффектами в вышележащих слоях, что не позволяет надежно прогнозировать сохранность физико-механических свойств. В тонких покрытиях из ПТБСМ (рис. 2, б) возникают сильные отрицательные внутренние напряжения, если пленка образована из разбавленных растворов (ксилол, октан). Тонкие покрытия из концентрированных растворов имеют положительные значения σ . Эти результаты наводят на мысль о взаимосвязи структуры макромолекулярных образований в пленке с характером развития в ней внутренних напряжений. Адсорбция из концентрированных растворов протекает как адсорбция макромолекул в виде статистических клубков или агрегатов клубков. При заполнении клубками поверхности между ними возникают межмолекулярные взаимодействия, обусловленные силами когезии, которые способствуют их продольному сжатию [8, с. 101].

На рис. 3, А представлена модель возникновения положительных напряжений сжатия. Фиксация клубков в их основании ведет к потере подвижности, а развитие когезионных взаимодействий между клубками — к продольному сжатию и появлению положительных значений σ . Иными словами, внутренние напряжения будут определяться набором морфологических форм структурных образований и соотношением сил адгезии и когезии этих форм в граничном слое. В данной модели клубки представлены в виде жестко закрепленных на поверхности параллелепипедов. Как видно при стягивании их вершин, кооперативный эффект приведет к деформации подложки, регистрируемой как сжатие.

Структура адсорбционного слоя после перестройки формируется в структуру граничного слоя. Последний, полученный из концентрированных рас-

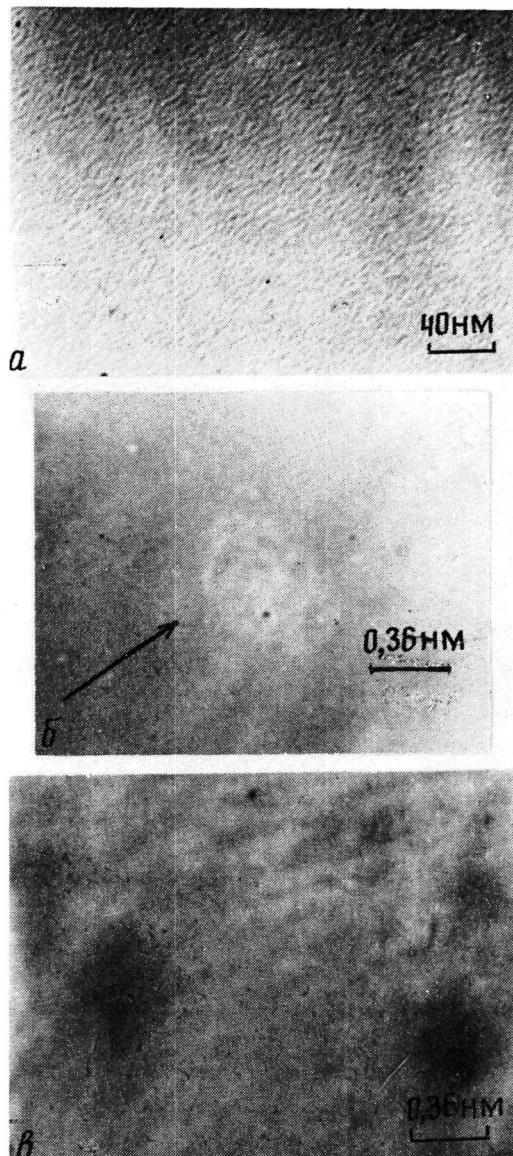


Рис. 1 а-в

тволов ОП, описывается ассоциативной моделью [8, с. 22]. При сближении отдельных участков цепей, расположенных вне клубка, структура граничного слоя будет определяться спектром внутренних релаксаций.

Адсорбция ОП из разбавленных растворов осуществляется в виде пачек. После испарения растворителя и увеличения концентрации полимера в адсорбционном слое разворачивание пачек на поверхности будет преимущественным процессом перед их сворачиванием как из-за давления вышележащих слоев ОП, так и ориентирующего влияния подложки с высокой поверхностной энергией. Это поясняет представленная на рис. 3, Б модель и схема возникновения отрицательных внутренних напряжений. Силы, действующие на подложку со стороны одной распрямляющейся пачки, ничтожны, но кооперативный эффект действия ансамбля пачек в тонких пленках достаточно велик, чтобы эффект был обнаружен консольным ме-

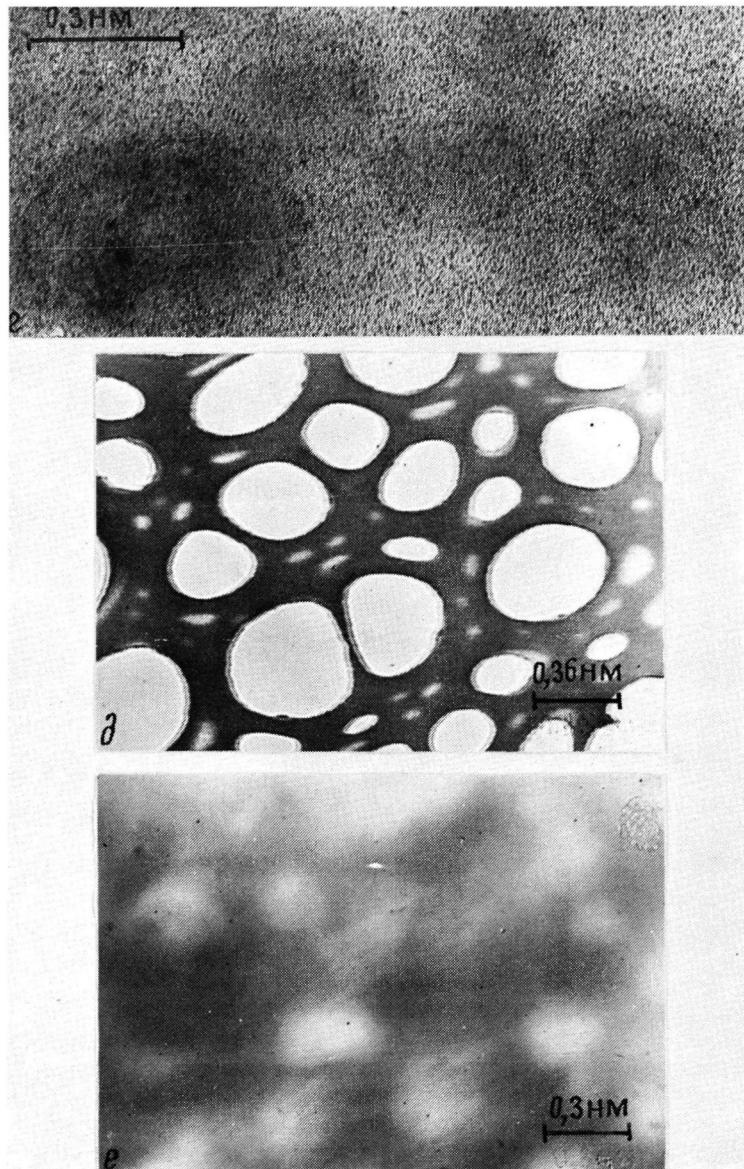


Рис. 1 *г-е*

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки пленок оловоорганических полимеров, сформированных из разбавленных (*а*, *б*, *д*, *е*) и концентрированных растворов (*б*, *г*). *а* — ПТБСМ (~0,1 мас.% раствор в октане); *б*, *г* — ПТБСМ (*б*) и сополимер БМА—ТБСМ (*г*), концентрированный раствор в ксиоле; *в* — сополимер БМА—ТБСМ (~1—2 мас.% раствор в ксиоле); *д* — сополимер Ст—бис-ТБСМ (~2 мас.% раствор в октане); *е* — терполимер ММА—Ст—бис-ТБСМ (~2 мас.% раствор в ксиоле)

тодом. Структура граничного слоя, по-видимому, близка к бахромчато-мичеллярной упаковке. Эти выводы хорошо согласуются с данными работы [9] по изучению пленкообразования ОП из 0,4%-ного раствора в ксиоле. Практически равные нулю внутренние напряжения в пленке ПТБСМ из октана (рис. 2, *б*) можно объяснить только слабыми адгезионными и сильными когезионными взаимодействиями в клубках полимера.

Введение в структуру цепей ОП звеньев MMA, являющихся более

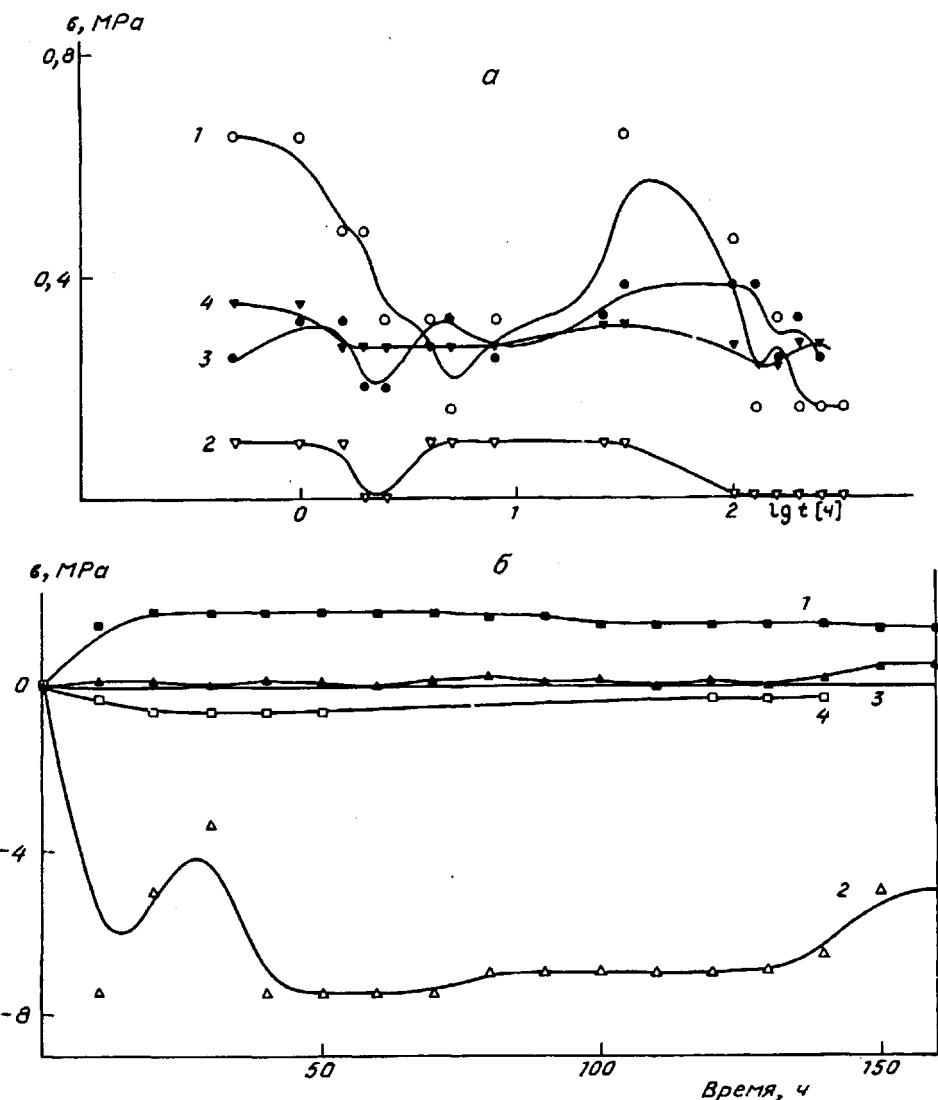


Рис. 2. Изменение во времени внутренних напряжений в ПТБСМ-покрытиях по стали при 294 ± 1 К. а: пленки получены из 40%-ного раствора в ксиоле, толщина 20 ± 5 (1), 30 ± 5 (2), 40 ± 10 (3) и 60 ± 20 мкм (4); б: пленки получены из 30% (1) и 1%-ного раствора в ксиоле (2), а также из 10% (3) и 1%-ного раствора в октане (4), толщина 2 (1), 1 (2), 14 ± 4 (3) и 10 ± 3 мкм (4)

жесткой компонентой, чем обладающая пластифицирующими свойствами ТБСМ-составляющая, приводит к увеличению внутренних напряжений сжатия. Для тонких пленок это различие еще больше (рис. 4). Следовательно, механические свойства композиций на основе связующего ТБСМ — ММА будут существенно зависеть от толщины полимерной прослойки между частицами пигмента. Так, в работе [5] найдено, что для ОП-композиций оптимум наполнения не должен превышать 76%. Это значение как раз соответствует композиции с наиболее часто применяемой степенью дисперсности частиц ~ 15 мкм и средним расстоянием между ними 0,5 мкм. Из-за высоких внутренних напряжений в таких тонких прослойках будут

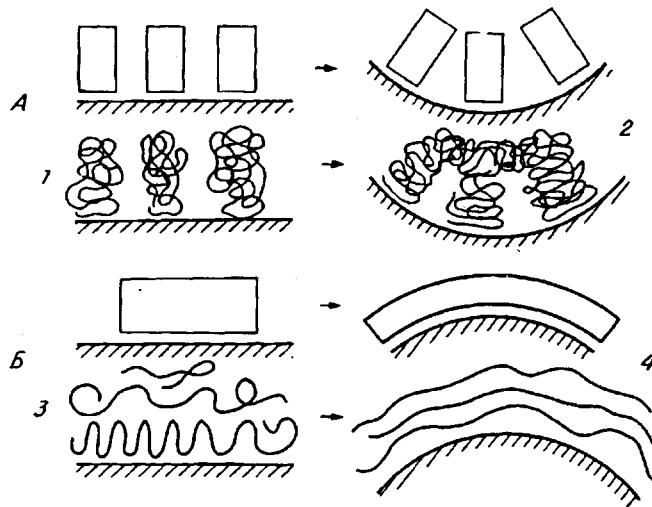


Рис. 3. Модель и схемы, поясняющие образование внутренних напряжений сжатия (A) и растяжения (B) в граничном слое покрытий из ОП на стали. 1 — адсорбированные клубки (концентрированный раствор); 2 — конечный результат взаимодействия клубков (агломерация); 3 — адсорбированные пачки (разбавленный раствор); 4 — состояние граничного слоя, соответствующее распрямлению пачек

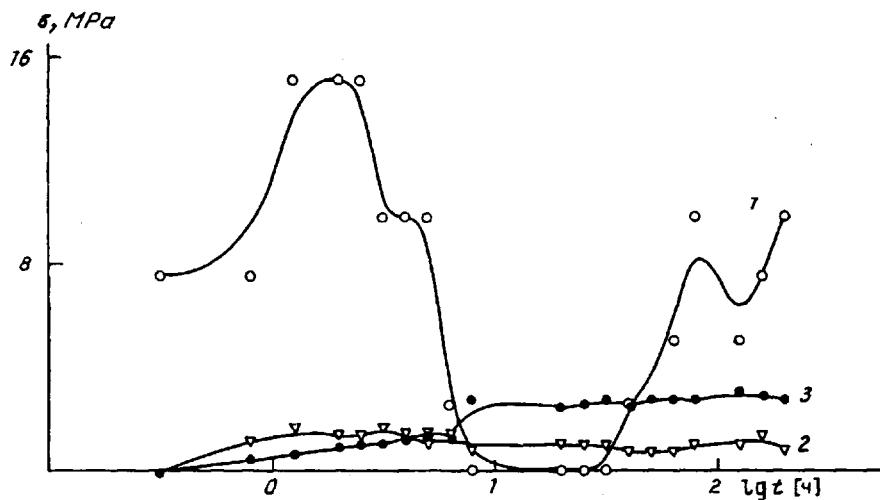


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений в пленках сополимера MMA — ТБТМ на нержавеющей стали. Пленки получены при 294 ± 1 К из 8% (1, 2) и 40%-ного раствора в ксиоле (3); толщина пленок 1 (1), 8 ± 3 (2) и 9 ± 3 мкм (3)

в первую очередь появляются микротрещины, резко ухудшающие свойства композиционных покрытий.

Замена в сополимере звеньев MMA на БМА приводит к резкому уменьшению внутренних напряжений. Так, максимумы для покрытий толщиной 6 ± 3 и 12 ± 4 мкм достигают 1,2 и 0,4 МПа соответственно. В пленках сополимера ТБСМ — БМА (1 : 1) толщиной более 20 мкм суммарные внутренние напряжения равны нулю и методом консольных измерений не обнаруживаются.

В терполимере напряжения развиваются уже через 3 ч и превосходят таковые для гомо- и сополимеров. Развитая пористость в пленках терполимеров является, по-видимому, результатом таких напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов П. И., Сухарева Л. А.//Структура и свойства полимерных покрытий. М., 1982. С. 256.
2. Мищенко В. Ф., Зубов В. А.//Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2061.
3. Dambatta B. B., Abdon J. R.//Brit. Polym. J. 1984. V. 16. № 6. P. 69.
4. Зубов В. А., Рзаев З. М. //Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 803.
5. Санжаровский А. Т.//Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М., 1978. С. 134.
6. Bauer A., Bischof C.//Adhäsion. 1986. № 9. S. 18.
7. Зубов В. А., Вульф В., Рзаев З. М.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1846.
8. Липатов Ю. С.//Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. С. 344.
9. Norian K. H., Rieck V.//Thin Solid Films. 1989. V. 182. P. 121.

Центральный институт физической
химии, Берлин

Поступила в редакцию
12.06.91

Институт хлорорганического синтеза
Академии наук Азербайджана,
Сумгайт

V. A. Zubov, Z. M. Rzaev

EVOLUTION OF INTERNAL STRESSES IN COATINGS ON THE BASE OF ORGANOTIN POLYMERS

Summary

The internal stresses in organotin polymer coatings of the 1-120 μm thickness on steel have been studied. The film prepared from concentrated solutions (positive values of internal stresses) is shown to consist of coils (coils agglomerates) of macromolecules and of packs when preparing from dilute solutions (negative values of internal stresses). Macrostructure of films depends on their porosity and existence of large ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) structural formations. The models of observed phenomena are proposed.