

Исследование влияния молекулярной структуры полимерного текстурированного покрытия на его отражательную способность

© С.В. Осипов, О.Г. Максимова

Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия
E-mail: svosipov@chsu.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 9 августа 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Показано, что с увеличением температуры формирования полимерного покрытия (полиэфирная эмаль на поверхности металлопроката) величина среднего межмолекулярного расстояния, при которой свободная энергия имеет минимум, увеличивается, что приводит к уменьшению плотности покрытия и его модуля Юнга. Показано, что при нарушении температурного режима формирования текстурированного полимерного покрытия изменяется морфология поверхности, что влияет на величину его коэффициента блеска.

Ключевые слова: полимерные пленки, текстурированные полимерные покрытия, морщинистые интерфейсы, метод среднего поля, оптические свойства полимерных пленок.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.23.59407.6623k

Одним из эффективных методов борьбы с коррозией металла является нанесение полимерного покрытия на стальные листы. В настоящее время в ряде отраслей промышленности (например, в строительстве) все большую популярность приобретают покрытия с текстурированной поверхностью (рис. 1, *a*). При высыхании покрытия морщинистые ассоциаты растут за счет диффузии и собираются определенным образом, зависящим не только от химической структуры материала, но и от режима сушки [1]. При этом важно контролировать параметры технологического процесса, определяющие качество получаемых покрытий. Такие показатели качества, как толщина, прочность и твердость, измеряются современными приборами быстро и точно. Однако определение коррозионной стойкости в настоящее время проводится в камере соляного тумана, что является дорогостоящей и долговременной процедурой.

В работе [2] отмечается, что с помощью системы оптических измерений можно быстро и точно различать не только параметры поверхности, но и внутренние свойства материала. Разумеется, при поглощении света лакокрасочным материалом главную роль играет пигмент, но при отражении от текстурированной поверхности шероховатость также является важнейшим фактором [3]. Поэтому влияние морфологии поверхности на отражение света рассматривается как в теоретических [4], так и в прикладных исследованиях [5]. Целью настоящей работы является изучение влияния температурного режима формирования покрытия на его коэффициент зеркального отражения.

Полимерная цепь представляется в виде последовательности N аксиально-симметричных кинетических единиц длиной l с непрерывным распределением их ориентаций. Термодинамическая жесткость цепей на изгиб характеризуется энергетической константой K [6].

Для упрощения описания эффектов межмолекулярных ориентационных взаимодействий вводится среднее (молекулярное) поле, зависимость величины которого от среднего значения межцепного расстояния получена в работе [7]:

$$V = V_0 \frac{b_c}{b}, \quad (1)$$

где b — межмолекулярное расстояние с критическим значением b_c (точка фазового перехода). Потенциальная энергия полимерной цепи

$$U = -K \sum_n (\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) - \sum_n (\mathbf{u}_n, \mu \mathbf{V}_0 / b), \quad (2)$$

где $\mathbf{u}_n = (u_{n,1}, u_{n,2}, u_{n,3})$ — единичный вектор в направлении n -й кинетической единицы, величина $\mu = \frac{1}{N} |\sum_n \mathbf{u}_n|$ зависит от величины межмолекулярного расстояния b , характеризует среднюю ориентацию сегментов цепи и является параметром дальнего ориентационного порядка. Вектор \mathbf{V}_0 направлен в сторону наибольшей ориентации кинетических единиц цепи.

Энтропия системы может быть оценена на основе следующих представлений. Пусть S_0 — энтропия системы, находящейся полностью в аморфном состоянии. В кристаллическом состоянии движение цепи ограничено. Можно сказать, что цепь находится внутри цилиндрической полости радиусом b . В таком случае энтропия этого участка цепи уменьшается на величину, пропорциональную $1/b^2$ [6]. Таким образом,

$$S = S_0 - \frac{a^2}{b^2}, \quad (3)$$

где a — коэффициент пропорциональности, тогда свободная энергия

$$F = U + \frac{Ta^2}{b^2} - TS_0. \quad (4)$$

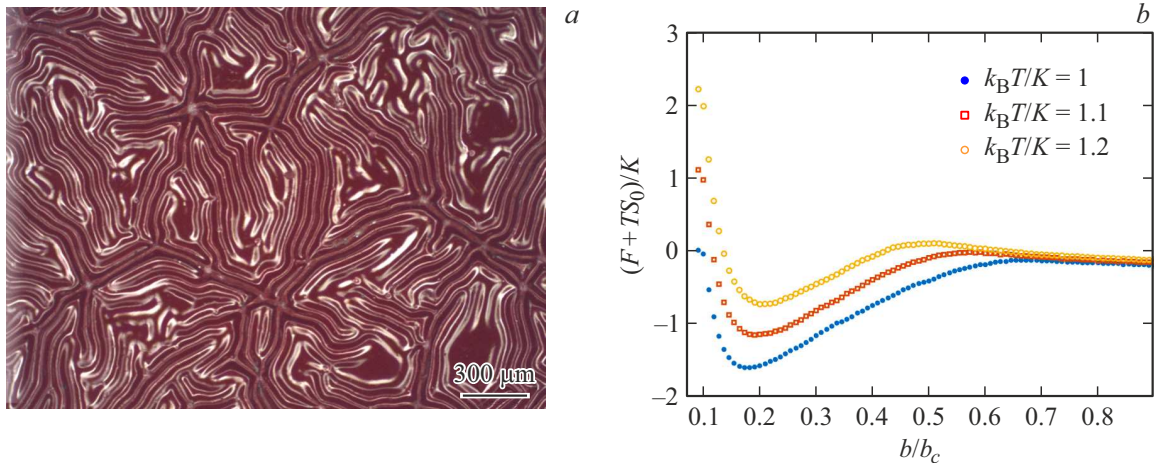


Рис. 1. *a* — изображение поверхности металлического листа с полиэфирным текстурированным покрытием. *b* — зависимость свободной энергии кинетической единицы полимерной системы от межмолекулярного расстояния при различных значениях температуры формирования покрытия, $a/b_c = 0.091$, $V_0/K = 1$.

На рис. 1, *b* показана зависимость свободной энергии одной кинетической единицы от межцепного расстояния. Расчеты проводились методом Монте-Карло.

Как видно из рис. 1, *b*, при некотором значении межцепного расстояния b_0 свободная энергия имеет минимум, который смещается в сторону увеличения межцепного расстояния с повышением температуры формирования покрытия. Этот результат подтверждается результатами производственных испытаний по изучению зависимости толщины полимерной пленки от температуры в сушильной печи (см. таблицу). Лист металлопроката с нанесенным полимерным покрытием (полиэфирная эмаль) перемещался в сушильной печи, температура внутри которой различалась на разных участках. Толщина сырого слоя покрытия была одинаковой.

Во втором эксперименте температура в сушильной печи была более высокой, из чего следует, что температура формирования молекулярной структуры полимера также была выше. Таким образом, толщина покрытия H увеличивается за счет увеличения межмолекулярного расстояния.

Изменение плотности приводит к изменению морфологии поверхности (размеры морщин). Как показано в работе [8], среднее отношение ширины морщины λ к ее высоте h определяется модулем Юнга

$$\frac{\lambda}{h} \sim E^{1/3}. \quad (5)$$

Значение модуля Юнга пропорционально второй производной свободной энергии по межцепному расстоянию в точке ее минимума. Как показали результаты моделирования для полиэфирной эмали, при увеличении температуры точка минимума свободной энергии смещается в сторону большего межмолекулярного расстояния, при этом уменьшается вторая производная свободной энергии в ее минимуме (оба эти утверждения иллюстрирует

рис. 1, *b*). Таким образом, при нарушении температурного режима формирования покрытия в сторону более высоких температур уменьшается значение модуля Юнга покрытия и увеличиваются межцепное расстояние и соответственно толщина покрытия (см. таблицу). В свою очередь, как показано выше, значение модуля Юнга связано со средним отношением ширины морщины к ее высоте, а увеличение межцепного расстояния приводит к увеличению толщины покрытия, что позволяет определить коэффициент наклона прямой на рис. 2, *a*. Для эталонного образца толщиной H_{ref} с помощью микроскопа были определены средние значения размеров ассоциатов: $\lambda = 34.7 \mu\text{m}$, $h = 36.2 \mu\text{m}$. Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных измерений позволило получить коэффициент пропорциональности в формуле (5) для полиэфирной эмали и зависимость на рис. 2, *a*.

Из-за шероховатости поверхности возникают дополнительные оптические эффекты, связанные с сильным рассеянием света на поверхности таких покрытий. Исследование рассеянного света и блеска проводилось лучевым методом в рамках геометрической оптики.

Волновые эффекты не учитывались, так как размеры ассоциатов (приведены выше) много больше длины волны видимого излучения. В качестве поверхности для моделирования был выбран радиальный косинус из-за его схожести с реальной поверхностью полимерного покрытия (рис. 1, *a*). При компьютерном моделировании узкий пучок света направлялся на заданную поверхность по нормали к ней, угол отражения рассчитывался методами геометрической оптики. Далее рассчитывался коэффициент зеркального отражения поверхности по следующей формуле:

$$R_{mirror} = \frac{\sum_{i=1}^k R_{m_i}}{k}, \quad (6)$$

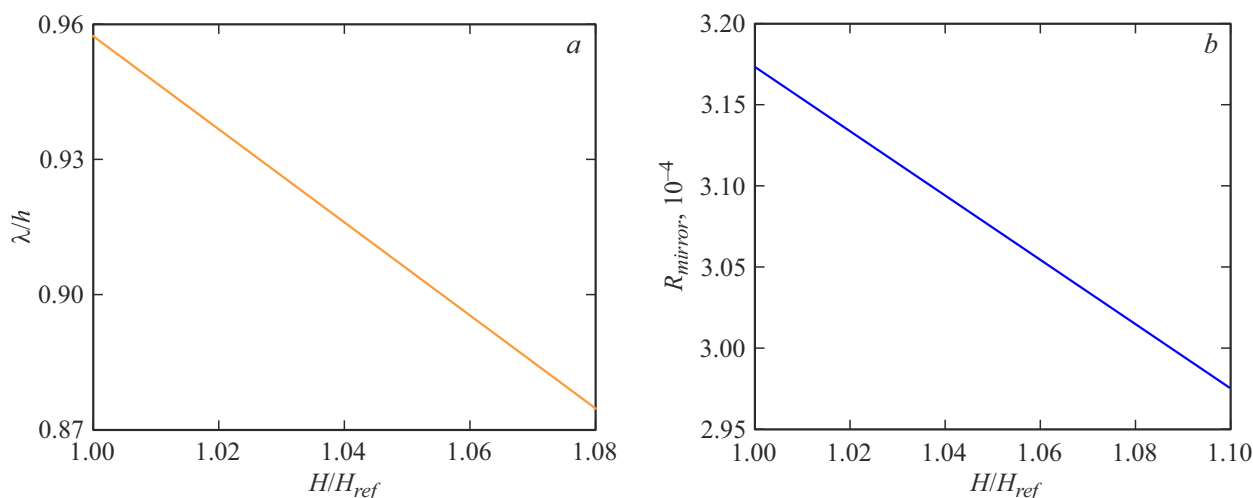


Рис. 2. *a* — зависимость среднего отношения ширины морщины к ее высоте от толщины покрытия (полиэфирная эмаль), толщина сырого слоя покрытия постоянна. *b* — зависимость коэффициента зеркального отражения от толщины покрытия.

Технологические режимы сушки полимерного покрытия и его толщина

Эксперимент	Положение в сушильной печи, м							Толщина покрытия H , μm
	3	9	15	21	27	30	38	
	Температура, $^{\circ}\text{C}$							
1	210	292	315	350	360	360	280	25.1
2	260	310	360	400	400	400	330	25.8

где k — общее количество падающих лучей, R — коэффициент зеркального отражения для i -й точки поверхности, который рассчитывался по формуле Френеля с показателем преломления $n = 1.46$ (полиэфирная эмаль). В выражение (6) при суммировании входят только лучи, отраженные под углами, близкими к зеркальным (отражение от гладкой поверхности). Угол считается малым, если луч отклоняется от зеркального отражения в пределах 2° . На рис. 2, *b* показана зависимость коэффициента зеркального отражения от толщины покрытия. Расчеты показали, что при искусственном увеличении толщины покрытия его блеск уменьшается, что можно визуально наблюдать в эксперименте.

Увеличение толщины полимерного покрытия за счет снижения его плотности дает экономический эффект для производителя, но при этом снижается коррозионная стойкость. Измерение блеска может стать косвенной, но эффективной процедурой контроля качества продукции, так как уменьшение блеска свидетельствует о снижении плотности лакокрасочного материала и его качества.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Vandeparre, S. Gabriele, F. Brau, C. Gay, K.K. Parker, P. Damman, *Soft Matter*, **6** (22), 5751 (2010). DOI: 10.1039/C0SM00394H
- [2] E. Riskilä, H. Lindqvist, K. Muinonen, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **267**, 107561 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107561
- [3] V.E. Asadchikov, A. Duparré, S. Jakobs, A.Yu. Karabekov, I.V. Kozhevnikov, Y.S. Krivonosov, *Appl. Opt.*, **38** (4), 684 (1999). DOI: 10.1364/AO.38.000684
- [4] M. Zamani, F. Shafiei, S.M. Fazeli, M.C. Downer, G.R. Jafari, *Phys. Rev. E*, **94** (4), 042809 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevE.94.042809
- [5] В.Л. Мусихин, А.И. Ремизов, Е.В. Давыдов, С.Г. Савватеев, патент РФ № 1476354 (1989).
- [6] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Oxford University Press, Inc., N.Y., 1988), p. 215.
- [7] С.В. Осипов, А.В. Максимов, Е.В. Меньшиков, О.Г. Максимова, *ФТТ*, **65** (12), 2205 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56761.5071k [S.V. Osipov, A.V. Maksimov, E.V. Menshikov, O.G. Maksimova, *Phys. Solid State*, **65** (12), 2113 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2023.12.57680.5071k].
- [8] J. Genzer, J. Groenewold, *Soft Matter*, **2** (4), 310 (2006). DOI: 10.1039/B516741H