08

Исследование влияния размеров искусственных дефектов на механические свойства полимерных покрытий

© С.В. Осипов, А.А. Никоноров, Д.С. Рузаев, О.Г. Максимова

Череповецкий государственный университет,
Череповец, Российская Федерация

E-mail: svosipov@chsu.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Представлена модель полимерных цепей вблизи сферического дефекта. Получены зависимости приведенной свободной энергии полимерного ассоциата от его ширины при различных значениях температуры. Показано, что с увеличением размера дефекта растёт ширина поверхностных морщин. По ширине морщин восстановлено значение отношения модулей Юнга полимерного покрытия и основания. Показано, что с увеличением размера дефектов увеличивается модуль Юнга покрытия и уменьшается его коррозионная стойкость.

Ключевые слова: полимерные плёнки, текстурированные полимерные покрытия, дефекты, механические свойства полимерных плёнок, модуль Юнга полимерных пленок.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62434.8025k-25

1. Введение

Борьба с коррозией металлических изделий является приоритетной задачей во многих отраслях на протяжении всего времени [1]. Одним из методов борьбы с коррозией металлопроката является нанесение на него различных полимерных покрытий. Центрами возникновения коррозии являются трещины полимерного покрытия. Покрытия, обладающие большим модулем Юнга, сильнее растрескиваются из-за увеличенных внутренних напряжений и, соответственно, обеспечивают меньшую коррозионную стойкость. В таких отраслях, как строительство, наиболее популярны и эффективны текстурированные полимерные покрытия, поверхность которых представляет собой морщинистые структуры. Образование морщин происходит следующим образом: при формировании покрытия полимерные цепи адсорбируются на кристаллических гранулах и удлиняются из-за полимеризации, образуя морщинистые домены (ассоциаты). Далее ассоциаты увеличиваются из-за диффузии и в результате собираются в некоторую структуру, геометрия которой в основном зависит от размеров искусственных дефектов — кристаллических гранул лакокрасочного покрытия. Целью данной работы является исследование влияния размеров искусственных дефектов на модуль Юнга полимерного покрытия.

2. Объект исследования

Предложенная в данной работе модель (рис. 1, b) может быть использована для описания текстурированных полимерных покрытий стального листа металлопроката, например полиэфирной (рис. 1, a), полиуретановой или поливинилденфторидной эмалей. Такие листы металлопроката представляют собой многослойную структуру, основные слои которой — металл, грунтовка (толщина слоя $5-7\,\mu$m) и сама полимерная эмаль (толщина слоя $20-30\,\mu$m). На процесс образования поверхностных морщин влияют слои грунта и эмали.

Процесс формирования покрытия происходит следующим образом — слой грунта наносится на лист металлопроката, который далее помещается в сушильную печь. После сушки поверх грунта наносится полимерная краска, представляющая собой мономерные звенья и кристаллические гранулы в растворителе. Система грунтовка–полимер в процессе формирования покрытия является подвижной, из-за чего при последующей сушке при температуре порядка $200\,^{\circ}$C образуются поверхностные морщины шириной $30-50\,\mu$m за счет диффузии.

Ключевым составляющим краски, от которого зависит образование морщин и их геометрия, являются дефекты — кристаллические гранулы, диаметр которых составляет $30-100\,\mu$m. Гранулы в процессе формирования морщин играют две роли, во-первых, они локально увеличивают значение модуля Юнга покрытия, из-за чего поверхностные морщины становятся шире, во-вторых, они являются центрами образования морщин, так как на их поверхности происходит зарождение ассоциатов.

3. Модель

Использована динамическая модель с жесткостью на изгиб [2], которая представляет собой дискретный аналог модели персистентной длины [3]. Полимерная цепь представляется в виде последовательности M аксиально-симметричных кинетических единиц длиной l_{unit}. Раз-

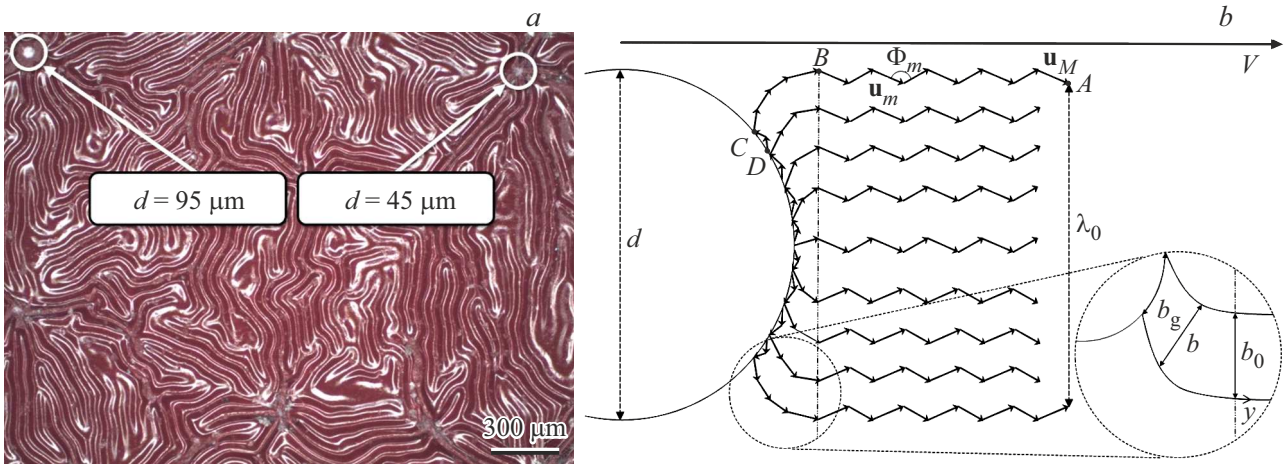


Рис. 1. *a* — Фотография полимерного покрытия (полиэфирная эмаль), *d* — диаметр кристаллических гранул, *b* — Схематичное изображение разработанной модели.

мер кинетического элемента может превышать размер звена цепи l_{link}. Единичный вектор в направлении m-ой кинетической единицы $\mathbf{u}_m^{\text{unit}} = (u_{m,1}, u_{m,2}, u_{m,3})$. Термодинамическая жесткость полимерной цепи вносит вклад в потенциальную энергию кинетической единицы

$$w_m^{\text{bend}} = -K^{\text{bend}} \cos(\Phi_m), \tag{1}$$

где K^{bend} — энергетическая константа жесткости цепи на изгиб, Φ_m — угол между m и $m+1$ кинетическими единицами одной полимерной цепи.

Взаимодействие двух кинетических единиц, находящихся в разных цепях, характеризуется энергией

$$w_{z,m}^{\text{inter}} = -K_{z,m}^{\text{inter}} \cos(\Psi_{z,m}), \tag{2}$$

где $\Psi_{z,m}$ — угол между z-ой и m-ой кинетическими единицами разных полимерных цепей, константа $K_{z,m}^{\text{inter}}$ оценена в работе [4] из соотношения Онсагера [5]

$$K_{z,m}^{\text{inter}} \sim \left(\frac{l_{\text{unit}}}{r_{z,m}}\right)^3 \frac{D}{r_{z,m} - D} \tag{3}$$

где D — диаметр цепи, $r_{z,m}$ — расстояние между z-ой и m-ой кинетическими единицами.

Для упрощения описания эффектов межмолекулярных ориентационных взаимодействий введено среднее молекулярное поле $\mathbf{V}$ [6]. Тогда энергия взаимодействия m-ой кинетической единицы с кинетическими единицами других цепей определяется выражением

$$w_m^{\text{inter}} = -(\mathbf{u}_m^{\text{unit}}, \mu \mathbf{V}_m), \tag{4}$$

где

$$\mu = \left| \frac{1}{M} \left(\sum_{m=1}^{M} \mathbf{u}_m^{\text{unit}} \right) \right|$$

— параметр дальнего ориентационного порядка.

Ассоциат, адсорбированный на сферической грануле диаметром d, состоит из N полимерных цепей. Каждую цепь можно разделить на три участка: AB — вытянутый прямой участок, BC — вытянутый изогнутый участок, CD — участок, адсорбированный на грануле. Полная энергия цепи складывается из энергий каждого участка.

Участок AB характеризуется энергией ориентационных взаимодействий

$$w_{\text{AB}} = -\mu_{\text{AB}}^2 V_0 l_{\text{AB}}, \tag{5}$$

где μ_{AB} и V_0 — параметр дальнего ориентационного порядка и модуль вектора среднего поля на участке AB длиной l_{AB}. Энергия на данном участке отсчитывается от минимума потенциальной энергии Леннард–Джонса. Межмолекулярное расстояние на участке — b_0.

На участке BC полимерные цепи изгибаются, из-за чего межцепное расстояние b_m изменяется от значения b_g вблизи гранулы до значения b_0. Энергия ориентационных взаимодействий на участке BC вычисляется по формуле:

$$w_{\text{BC}_1} = -\sum_{m=m_{\text{CD}}+1}^{m_{\text{CD}}+m_{\text{BC}}} \mu_{\text{BC}}^2 V_m \Delta y, \tag{6}$$

где μ_{BC} — параметр дальнего ориентационного порядка на участке BC, m_{CD} и m_{BC} — число кинетических единиц на участках CD и BC соответственно,

$$V_m = V_0 \frac{b_0}{b_m} \text{ [7].}$$

Помимо энергии ориентационных взаимодействий на участке BC учитывается потенциал Леннард–Джонса

$$w_{\text{BC}_2} = \frac{4\varepsilon}{l_{\text{link}}} \sum_{m=m_{\text{CD}}+1}^{m_{\text{CD}}+m_{\text{BC}}} \left(\frac{b_0^{12}}{b_m^{12}} - \frac{2b_0^6}{b_m^6} \right) \Delta y - w_0 \frac{l_{\text{BC}}}{l_{\text{unit}}}, \tag{7}$$

где ε — глубина потенциальной ямы в потенциале Леннард–Джонса между сегментами соседних цепей,

$$w_0 = -\frac{4\varepsilon l_{\text{unit}}}{l_{\text{link}}}$$

— потенциал Леннард–Джонса при $b_m = b_0$.

На участке CD энергия вычислялась по формуле

$$w_{\text{CD}} = -\psi l_{\text{CD}}, \tag{8}$$

где параметр ψ характеризует силу адсорбции единичного участка цепи. Соотношение между длинами l_{AB} и l_{DC} определяется из распределения Больцмана.

Таким образом, потенциальная энергия n-ой полимерной цепи внутри ассоциата может быть вычислена по формуле

$$w_n = w_{\text{AB}_n} + w_{\text{BC1}_n} + w_{\text{BC2}_n} + w_{\text{CD}_n}. \tag{9}$$

Энтропия n-ой цепи вычислялась по формуле Клаузиуса

$$S_n = \int_0^T \frac{dw_n}{T}. \tag{10}$$

$$(b - \text{const})$$

Как было показано в работе [7] интеграл (10) несобственный и для его вычисления можно аппроксимировать потенциальную энергию (9) в виде функции

$$w_n = \alpha_0 \exp(-\beta_0 T^2) + \alpha_1 T^2 \exp(-\beta_1 T^2) + \alpha_2 T^2 \exp(-\beta_2 T^2), \tag{11}$$

где α_i и β_i — коэффициенты разложения.

Тогда свободная энергия n-ой цепи

$$f_n = w_n - TS_n. \tag{12}$$

Свободную энергию ассоциата можно получить суммированием свободных энергий всех полимерных цепей, находящихся внутри него

$$F = \sum_{n=1}^{N} f_n. \tag{13}$$

Ниже представлена зависимость приведенной свободной энергии ассоциата от его ширины λ при формировании покрытия. Расчеты проводились с помощью алгоритма Метрополиса. Модель применима для случаев, когда размеры дефектов соизмеримы с толщиной покрытия.

4. Влияние размеров искусственных дефектов на морфологию и механические свойства полимерного покрытия

Минимум приведенной свободной энергии на рис. 2 определяет ширину поверхностных морщин λ_0 готового

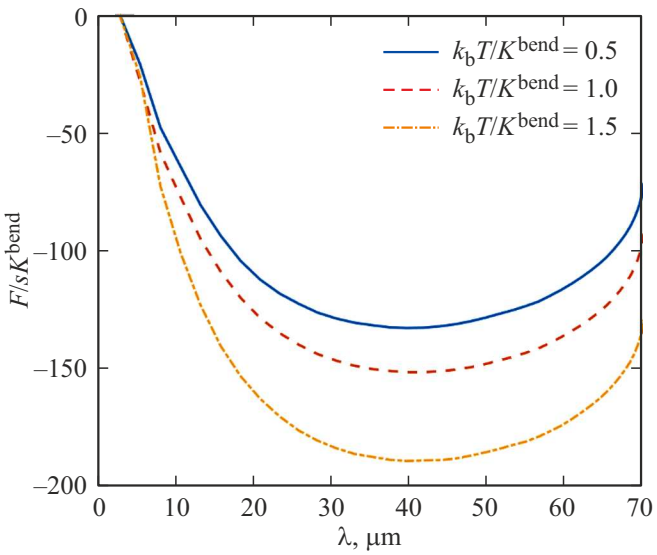


Рис. 2. Зависимость приведенной свободной энергии ассоциата от его ширины λ при формировании покрытия, k_b — постоянная Больцмана, s — площадь, занимаемая ассоциатом на грануле, $\frac{v_0}{K^{\text{bend}}} = 7$, $\frac{\psi}{K^{\text{bend}}} = 0.1$, $d = 70\,\mu$m.

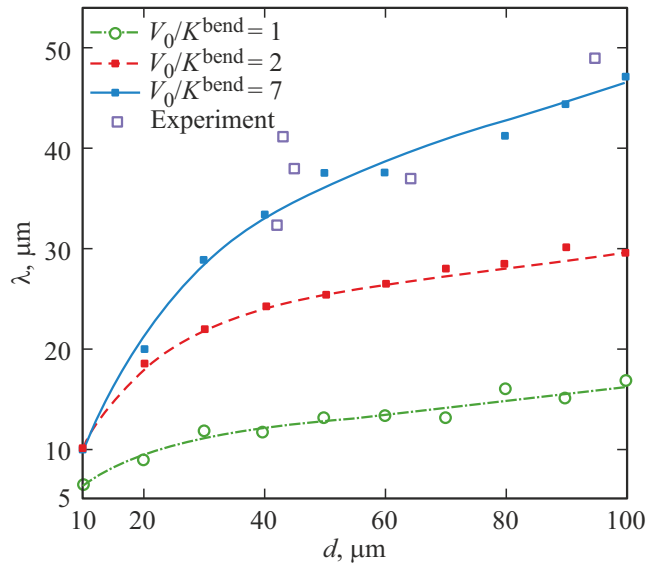


Рис. 3. Зависимость ширины ассоциата λ_0 от диаметра гранулы d, на которой он адсорбирован, $\frac{\psi}{K^{\text{bend}}} = 0.1$, $\frac{k_bT}{K^{\text{bend}}} = 1$.

покрытия. На рис. 3 представлена зависимость ширины морщин λ_0 от диаметра дефекта. На графике также отмечены экспериментальные точки для полиэфирной эмали, полученные с помощью изображений с цифрового оптического микроскопа (см. рис. 1, *a*), которые хорошо соответствуют сплошной линии при $V_0/K^{\text{bend}} = 7$. Можно заметить, что для сплошной линии на участке от 10 до 30 μm размер морщины соответствует размеру гранулы, а значит небольшие гранулы полностью находятся внутри ассоциата и слабо влияют на формирова-

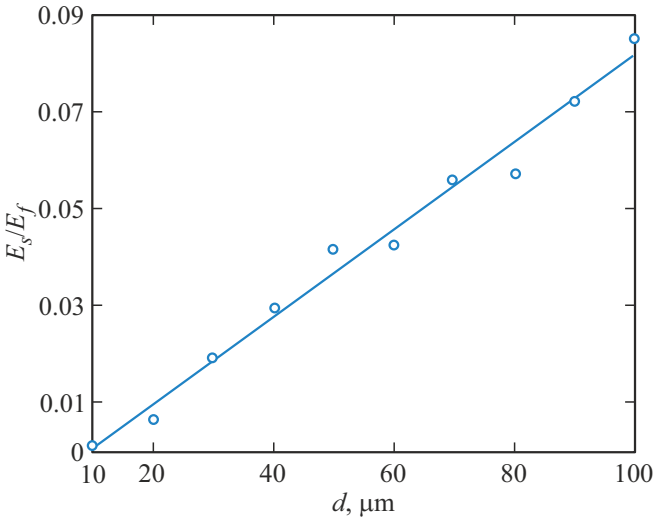


Рис. 4. Зависимость отношения E_s/E_f от диаметра гранул d, $\frac{\nu_0}{K^{\text{bend}}} = 7$, $\frac{\psi}{K^{\text{bend}}} = 0.1$, $\frac{k_b T}{K^{\text{bend}}} = 1$, $h = 25\,\mu$m, $\nu_s = 0.33$, $\nu_f = 0.38$.

ние морщин. Важно отметить, что используемые далее выражения и полученные с помощью них зависимости дают верный результат при условии, что диаметр гранулы сравним с толщиной покрытия.

Геометрия поверхностных структур полностью определяется механическими свойствами покрытия, а значит по размерам морщин можно восстановить такие механические характеристики, как модуль Юнга.

Как показано в работе [8] отношение модулей Юнга покрытия E_s и основания (грунта) E_f определяется выражением

$$\frac{E_s}{E_f} = \frac{3(1-\nu_s^2)}{(1-\nu_f^2)}\left(\frac{\lambda_0}{2\pi h}\right)^3, \qquad (14)$$

где h — толщина полимерного покрытия, ν_s и ν_f — коэффициенты Пуассона полимерного покрытия (≈ 0.33) и грунта (≈ 0.38) соответственно.

В процессе формирования морщин степень полимеризации покрытия меньше, чем у готового изделия, таким образом, покрытие при формировании обладает некоторой механической подвижностью. Степень полимеризации готового покрытия выше, из-за чего значение его модуля Юнга будет несколько больше, чем полученное с помощью выражения (14). Увеличение модуля Юнга покрытия в результате увеличения степени полимеризации на последних этапах формирования покрытия можно считать малым, так как в формировании ассоциатов участвуют длинные макромолекулы, а значит степень полимеризации на этот момент уже достаточно велика. Таким образом, выражение (14) может быть использовано и в случае готового покрытия.

Увеличением модуля Юнга в результате уменьшения температурной подвижности при остывании покрытия также можно пренебречь, т. к. в производстве в основном используются полимерные грунты в качестве основания (полиэфирные, эпоксидные и акрилатные), температурные зависимости которых слабо отличаются от аналогичных для покрытия, а значит отношение модулей Юнга покрытия и основания E_s/E_f слабо зависит от температуры.

На рис. 4 представлена зависимость отношения E_s/E_f от диаметра дефектов. Как видно из зависимости, отношение E_s/E_f растет с увеличением размера дефектов. Слой грунта не взаимодействует с гранулами, из чего можно сделать вывод, что отношение модулей Юнга покрытия и грунта увеличивается за счет роста модуля Юнга самого покрытия. Зарождение центров коррозии происходит в трещинах покрытия. С увеличением модуля Юнга увеличиваются внутренние напряжения и покрытие становится более подверженным растрескиванию, а значит снижается его коррозионная стойкость. Таким образом, оптимально использование гранул размером порядка $30-40\,\mu$m (при толщине $25\,\mu$m), так как гранулы до $30\,\mu$m практически не влияют на образование морщин, а с увеличением размера гранул уменьшается коррозионная стойкость изделия.

5. Заключение

Исследование показало, что увеличение кристаллических гранул полимерных красок приводит к линейному увеличению модуля Юнга покрытия. С увеличением модуля Юнга также растут внутренние напряжения из-за чего покрытие становится более подверженным растрескиванию, и его антикоррозионная стойкость снижается. Таким образом, использование кристаллических гранул большей фракции снижает антикоррозионные свойства полимерных покрытий.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Harsimran, K. Santosh, K. Rakesh. Proc. Eng. Sci. **3**, *1*, 13 (2021). doi: 10.24874/PES03.01.002
[2] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. Физическая кинетика макромолекул Химия (ЛО), Л. (1986). С. 61–63.
[3] R.A. Harris, J.E. Hearst. J. Chem. Phys. **44**, *7*, 2595 (1966). https://doi.org/10.1063/1.1727098
[4] А.В. Максимов, Ю.Я. Готлиб, В.П. Баранов. Высокомол. соед. А **26**, *12*, 2521 (1984). [A.V. Maksimov, Yu.Ya. Gotlib, V.G. Baranov. Polymer Science U.S.S.R. **26**, *12*, 2825 (1984). https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90423-4].
[5] L. Onsager. Ann. N.Y. Acad. Sci. **51**, *4*, 627 (1949). https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x

[6] W. Maier, A. Saupe. Z. Naturforschung A **13**, *7*, 564 (1958). https://doi.org/10.1515/zna-1958-0716
[7] С.В. Осипов, А.В. Максимов, Е.В. Меншиков, О.Г. Максимова. ФТТ **65**, *12*, 2205 (2023). [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

Редактор Ю.Э. Китаев