

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 μm) и сама полимерная эмаль (толщина слоя 20–30 μm). 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 °C образуются поверхностные морщины шириной 30–50 μm за счет диффузии.

Ключевым составляющим краски, от которого зависит образование морщин и их геометрия, являются дефекты — кристаллические гранулы, диаметр которых составляет 30–100 μm . 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-

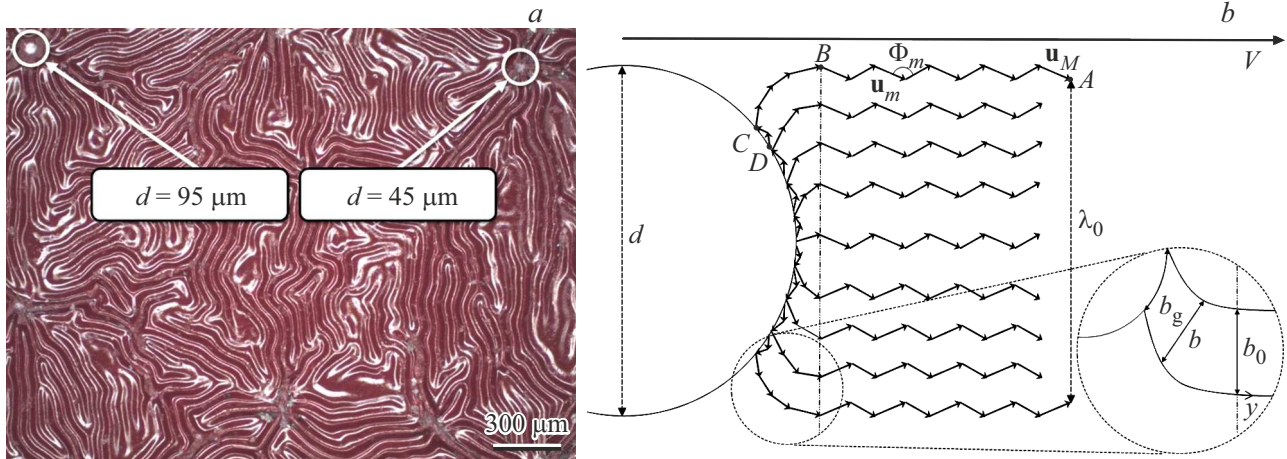


Рис. 1. *a* — Фотография полимерного покрытия (полиэфирная эмаль), *d* — диаметр кристаллических гранул, *b* — Схематичное изображение разработанной модели.

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

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

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

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

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]

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

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

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

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: АВ — вытянутый прямой участок, ВС — вытянутый изогнутый участок, CD — участок, адсорбированный на грануле. Полная энергия цепи складывается из энергий каждого участка.

Участок АВ характеризуется энергией ориентационных взаимодействий

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

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

На участке ВС 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 ВС вычисляется по формуле:

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

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

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

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

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

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

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

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

На участке CD энергия вычислялась по формуле

$$w_{\text{CD}} = -\psi l_{\text{CD}}, \quad (8)$$

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

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

Энтропия n -ой цепи вычислялась по формуле Клаузиуса

$$S_n = \int_0^T \frac{dw_n}{T}. \quad (10)$$

($b = \text{const}$)

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

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

где α_i и β_i — коэффициенты разложения.

Тогда свободная энергия n -ой цепи

$$f_n = w_n - TS_n. \quad (12)$$

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

$$F = \sum_{n=1}^N f_n. \quad (13)$$

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

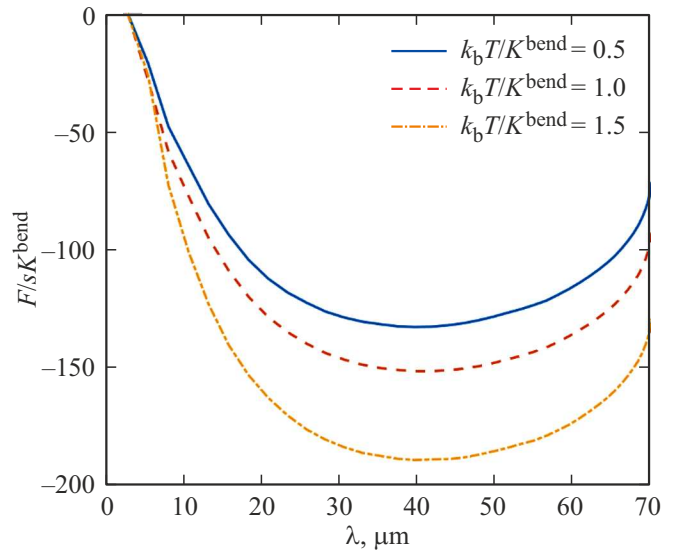


Рис. 2. Зависимость приведенной свободной энергии ассоциата от его ширины λ при формировании покрытия, k_b — постоянная Больцмана, s — площадь, занимаемая ассоциатом на грануле, $\frac{v_0}{K^{\text{bend}}} = 7$, $\frac{\psi}{K^{\text{bend}}} = 0.1$, $d = 70 \mu\text{m}$.

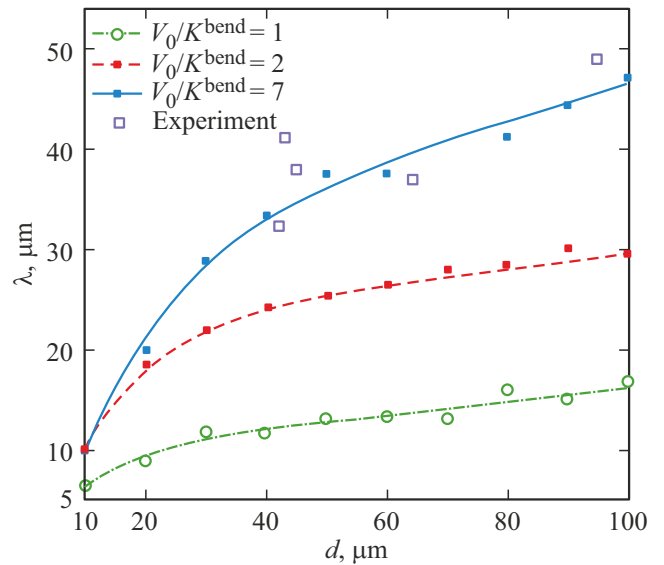


Рис. 3. Зависимость ширины ассоциата λ_0 от диаметра гранулы d , на которой он адсорбирован, $\frac{\psi}{K^{\text{bend}}} = 0.1$, $\frac{k_b T}{K^{\text{bend}}} = 1$.

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, а), которые хорошо соответствуют сплошной линии при $V_0 / K^{\text{bend}} = 7$. Можно заметить, что для сплошной линии на участке от 10 до $30 \mu\text{m}$ размер морщины соответствует размеру гранулы, а значит небольшие гранулы полностью находятся внутри ассоциата и слабо влияют на формирова-

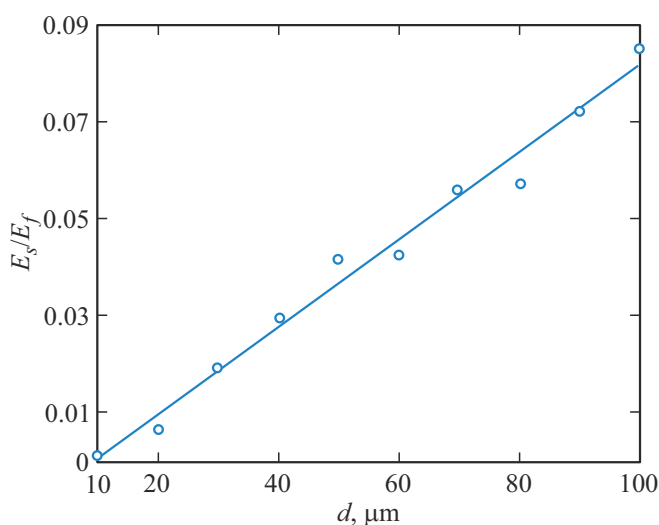


Рис. 4. Зависимость отношения E_s/E_f от диаметра гранул d , $\frac{\nu_0}{K_{\text{bend}}} = 7$, $\frac{\psi}{K_{\text{bend}}} = 0.1$, $\frac{k_b T}{K_{\text{bend}}} = 1$, $h = 25 \mu\text{m}$, $\nu_s = 0.33$, $\nu_f = 0.38$.

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

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

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 μm (при толщине 25 μm), так как гранулы до 30 μm 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](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