

УДК 678.7

Н. М. Антонова, д-р техн. наук, проф., **А. И. Симонов**, **В. В. Василевич**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И.
Платова, г. Новочеркасск, Россия
Тел./Факс: +7 863 6579086; E-mail: melnik1@rambler.ru

АДГЕЗИЯ И МОРФОЛОГИЯ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

В работе предложено разделительное покрытие на основе полиизобутилена для защиты металлической оснастки. Выявлено влияние на адгезию покрытий содержания полиизобутилена, температуры и времени полимеризации покрытий. Получено уравнение регрессии, связывающее адгезию с составом и условиями формирования покрытий. С помощью разработанного программного обеспечения произведен расчет оптимальных условий, обеспечивающих наиболее высокую прочность сцепления покрытия с защищаемой поверхностью. Результаты расчета подтверждены экспериментально. Методами микроскопии показано, что сформированное покрытие обладает сравнительно однородной бездефектной структурой и является гидрофобным. Установлено, что покрытие термически устойчиво при температурах менее 420 °С.

Ключевые слова: покрытие, полиизобутилен, адгезия, морфология, гидрофобность, термодеструкция.

N. M. Antonova, A. I. Simonov, V. V. Vasilevich

ADHESION AND MORPHOLOGY OF POLYISOBUTYLENE-BASED SEPARATION COATING

The paper proposes a separation coating based on polyisobutylene to protect metal tooling. The effect of the polyisobutylene content, temperature, and polymerization time on the adhesion of coatings has been revealed. A regression equation is obtained that relates adhesion to the composition and conditions of coating formation. With the help of the developed software, optimal conditions were calculated that ensure the highest adhesion strength of the coating to the protected surface. The calculation results have been confirmed experimentally. Microscopy has shown that the formed coating has a relatively homogeneous defect-free structure and is hydrophobic. It has been established that the coating is thermally stable at temperatures below 420 °C.

Keywords: coating, polyisobutylene, adhesion, morphology, hydrophobicity, thermal degradation.

1. Введение

Существует широкий спектр разделительных полимерных покрытий, предназначенных для защиты металлических поверхностей при формовке резинотехнических, полимерных и композиционных изделий. В промышленности востребованы антиадгезионные смазки на основе синтетических каучуков. Как правило, такие покрытия изготавливаются из исходных жидких растворов полимеров, для которых характерна нестабильность реологических характеристик. Возрастающее вязкости полимерных растворов, например, смазок серии Пента-100 [1] приводит к формированию покрытий неоднородных по толщине, появлению наплывов, потеков, сморщиванию и как следствие, низкой адгезии и снижению функциональных свойств. Поэтому получение реологически длительно стабильного полимерного раствора для формирования защитных покрытий с высокими механическими и функциональными свойствами является актуальной задачей. Анализ доступных отечественных и зарубежных источников свидетельствует, что высокой релаксационной стойкостью обладают растворы полиизобутилена (ПИБ) [2-4]. ПИБ достаточно известный полимер, синтез его изучен, современные исследования направлены преимущественно на применение полимера как модификатора, клеевого компонента [5, 6], добавки, повышающей адгезию [7]. Однако работ, касающихся

использования полимера без добавок, в качестве разделительного покрытия, практически нет. Проведенные авторами предварительные исследования показали, что ПИБ образует тонкую прочную защитную пленку на металлических поверхностях, будучи растворенным в углеводородах. Обладая химической инертностью к агрессивным средам, водостойкостью-полимер представляет интерес, как защитное покрытие для металлических поверхностей.

Цель данной работы – получить гидрофобное покрытие на основе полиизобутилена с высокой адгезией к поверхности металла.

2. Материалы и методы исследования

В работе растворителем для полиизобутилена П-200 служил нефрас С 50/170. Изготовленный раствор наносили на обезжиренные стальные пластинки (40Х) размерами 150x70 мм, в два слоя, с сушкой каждого слоя 15 минут на воздухе. Затем образцы с покрытиями выдерживали в термошкафах в соответствии с планом эксперимента. Использовали математическое планирование эксперимента, расширенный полный факторный эксперимент. Число счетных испытаний для каждой точки плана составляло не менее пяти. Исследовали влияние на адгезию содержания ПИБ (мас. %) в растворителе, температуры (T , °С) и времени (τ , мин) формирования покрытия. Диапазоны изменения факторов в натуральном и безразмерном масштабе приведены в таблице 1. Адгезию определяли по ГОСТ 31149-2014, методом решетчатых надрезов. Морфология покрытий изучалась с помощью микроскопа для металлографии ADFU300 КТИ (филиала) ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова. Гидрофобность покрытий определяли, измеряя краевой угол смачивания (θ , °) покрытий дистиллированной водой, методом лежащей капли, с помощью ранее разработанной установки [1]. Дифференциальную сканирующую калориметрию образцов выполняли с помощью калориметра DSC-1. Образцы изучали в интервале температур 30-500 °С, при скорости нагревания образца 20 °С·мин⁻¹ в алюминиевом стандартном тигле.

Таблица 1. Диапазоны варьирования исследуемых факторов в эксперименте

Факторы	ПИБ, %	T , °С	τ , мин
	Масштаб натуральный (безразмерный)		
	$z_1 (x_1)$	$z_2 (x_2)$	$z_3 (x_3)$
Область исследования	1,0–3,0 (-1,4; +1,4)	60,0–100,0 (-1,4; +1,4)	240–360 (-1,4; +1,4)
Центр области исследования	2,0 (0)	80,0 (0)	300 (0)

3. Результаты и обсуждение

После статистической обработки результатов экспериментов было получено уравнение регрессии, связывающее величину адгезии (U_A) покрытий с исследуемыми факторами в безразмерном масштабе:

$$U_A = 1,85 - 0,37 \cdot x_2 + 0,49 \cdot x_3 - 0,63 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,62 \cdot x_2 \cdot x_3.$$

Значимость коэффициентов оценивалась по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05, адекватность - по критерию Фишера, расчетные и табличные критерия Фишера составили 3,0 и 8,6 соответственно. Кривые зависимости адгезии от исследуемых факторов показаны на рисунке 1.

Метод решетчатых надрезов позволяет оценить адгезию по шестибальной шкале, где «ноль баллов» – наилучшая адгезия покрытия. На рисунке 1 кривые под номером (1) соответствуют зависимости адгезии от исследуемого фактора при фиксации двух остальных на верхних границах плана эксперимента, кривые (2) – в центре плана и кривые (3) – на нижних границах плана эксперимента, соответственно. Из приведенных зависимостей видно, что в центре плана эксперимента увеличение содержания ПИБ в растворе (рис. 1 а) не влияет на прочность сцепления покрытия с подложкой (менее 2 баллов), на верхних границах – приводит к ухудшению до 4-5 баллов, на нижних границах – улучшает до 2 баллов. Реализовать высокую адгезию «0-1 балл» позволяет правильный выбор температурно-временных условий формирования разделительных покрытий. В интервале температур отверждения покрытия 60,0–80,0 °С на границах исследуемых диапазонов адгезия высока и составляет «0 баллов» (рис. 1 б, кривые 1 и 3), увеличение температуры от 60 °С до 100,0°С ухудшает адгезию от 1 до 2 баллов при фиксации остальных переменных в центре плана (рис. 1 б, кривая 2). Для времени полимеризации (рис. 1 в) покрытий 240-260 минут и максимальных содержаниях ПИБ и значении температуры термостатирования она высока – «0 баллов», в остальных случаях ухудшается до 3 баллов.

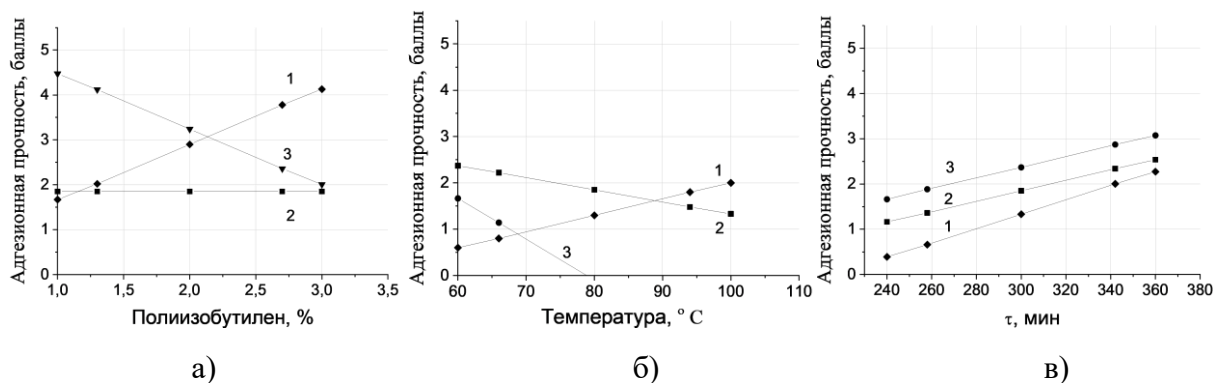


Рисунок 1. Влияние на адгезию покрытий: а–содержания ПИБ в растворе нефраса; б–температуры; в–времени формирования покрытия

В настоящее время существует довольно много подходов, позволяющих решать задачи оптимизации. С помощью платных программных продуктов, например, «PlanExp B-D13», можно определить экстремумы. В данной работе, помимо экстремумов требовалось найти «удобные», с точки зрения технологических режимов изготовления покрытий решения, поэтому было разработана программа на языке программирования C++, в среде Microsoft Visual Studio, позволяющая по заданному пользователем значению адгезии покрытий рассчитать комбинацию факторов: «содержание полимера-температура-время формирования покрытия», соответствующую этому значению. Программа позволяет рассчитать ряд таких комбинаций и выбрать наиболее целесообразную. На рисунке 2 представлена блок-схема программы. Здесь «b»-коэффициенты перед переменными в уравнении регрессии.

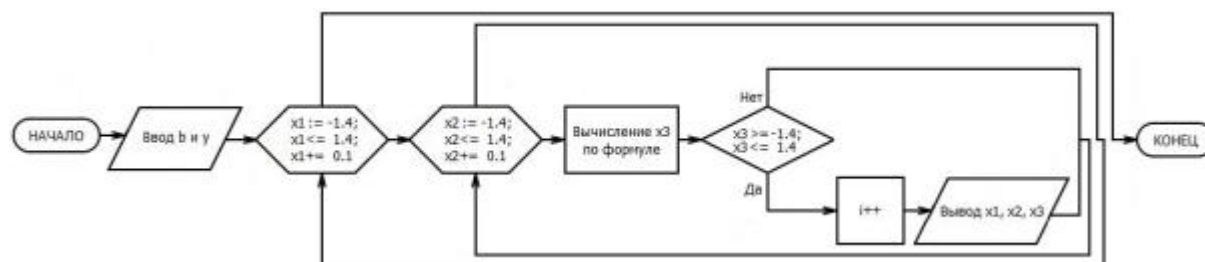


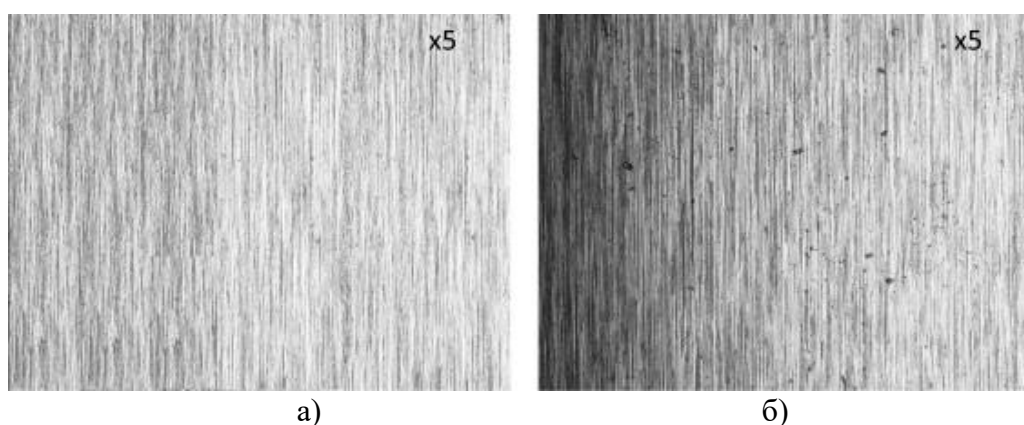
Рисунок 2. Блок-схема программы для расчета комбинаций факторов, обеспечивающих заданную адгезию ПИБ-покрытий

Программа выдает более 100 возможных комбинаций для фиксированного значения адгезии $U_A=0$. Поскольку авторы стремились придать программному модулю универсальность, расчет производится для комбинаций безразмерных переменных, с возможностью далее использовать модуль для анализа произвольных механических характеристик материалов. После анализа результатов проведенного расчета были определены комбинации факторов, обеспечивающие высокую адгезию покрытий в «ноль баллов» (таблица 2) и наихудшую «пять баллов».

Таблица 2. Сочетания факторов, обеспечивающие адгезию «0 баллов»

№ состава	ПИБ, %	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Адгезия, баллы	
				Расчет	Эксперимент
1	1,1	90,0	261	0	0
2	1,2	86,0	251	0	0
3	1,2	93,0	264	0	0
4	3,0	100	360	4	5

В соответствии с результатами расчетов были изготовлены образцы с покрытиями. На рисунке 3 в качестве примера показаны изображения поверхности образцов с покрытиями, изготовленными в соответствии с таблицей 2: состав 2 (высокая адгезия) и состав 4 (низкая адгезия).



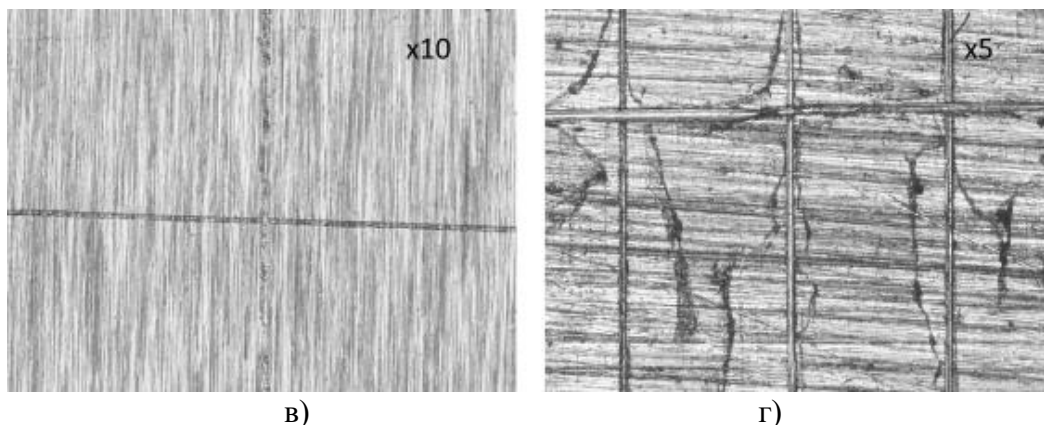


Рисунок 3. Покрытие ПИБ на стали 40Х, составы 2 и 4:
а, б – исходное состояние; в, г–после нанесения надрезов

Покрытие (состав 2) обладает визуально однородной структурой, без наплывов и пор. Это объясняется тем, что при меньшей концентрации полимера в нефрасе на поверхности металла образуется тонкая пленка: пузырьки воздуха, пары растворителя успевают испариться в процессе сушки покрытия, и как следствие, образуется морфологически однородная поверхность (рис. 3 а). Края надрезов чистые, отслоений не наблюдается (рис. 3 в). При содержании ПИБ близкому к максимальному, толщина пленки возрастает, на поверхности защитной пленки образуются наплывы, поры (как тупиковые, так и открытые), возникают зоны сморщивания, покрытие отслаивается, адгезия резко уменьшается (рис. 3 б, г). Связано это с повышением вязкости исходного раствора ПИБ, приводящей к увеличению поверхностного натяжения состава, возникновению неровностей пленки по толщине, образованию кратеров, появлению пор. Уменьшение адгезии пленок ПИБ к поверхностям при возрастании поверхностного натяжения исходных растворов было показано в работе [2]. Наилучшая адгезия покрытий реализуется при сочетании факторов: содержание (в растворителе-нефрасе) ПИБ=1,1-1,2 %, $T=86,0-93,0$ °С, $\tau=251-264$ мин.

Для разделительных систем важной характеристикой покрытий является их гидрофобность. В таблице 3 приведены результаты измерений краевого угла смачивания различных поверхностей дистиллированной водой. Из таблицы 2 видно, что пленка ПИБ обладает гидрофобными свойствами, необходимыми для защиты металлической поверхности от влаги.

Таблица 3. Результаты измерения краевого угла смачивания поверхности образцов водой

Поверхность образца	θ , °
Фторопласт Ф-32	80
Сталь 40Х	75
Сталь 40Х+ПИБ (состав 2)	86
Сталь 40Х+ПИБ (состав 4)	72

Наиболее близкими к покрытию на основе полиизобутилена по свойствам являются антиадгезионные защитные покрытия «Пента» серий 107, 100, 119-1. Рекомендуемый диапазон использования этих покрытий не превышает рабочих температур ~ 200

° С. Поэтому дополнительно исследовали термоустойчивость покрытия ПИБ. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии приведены на рисунке 4.

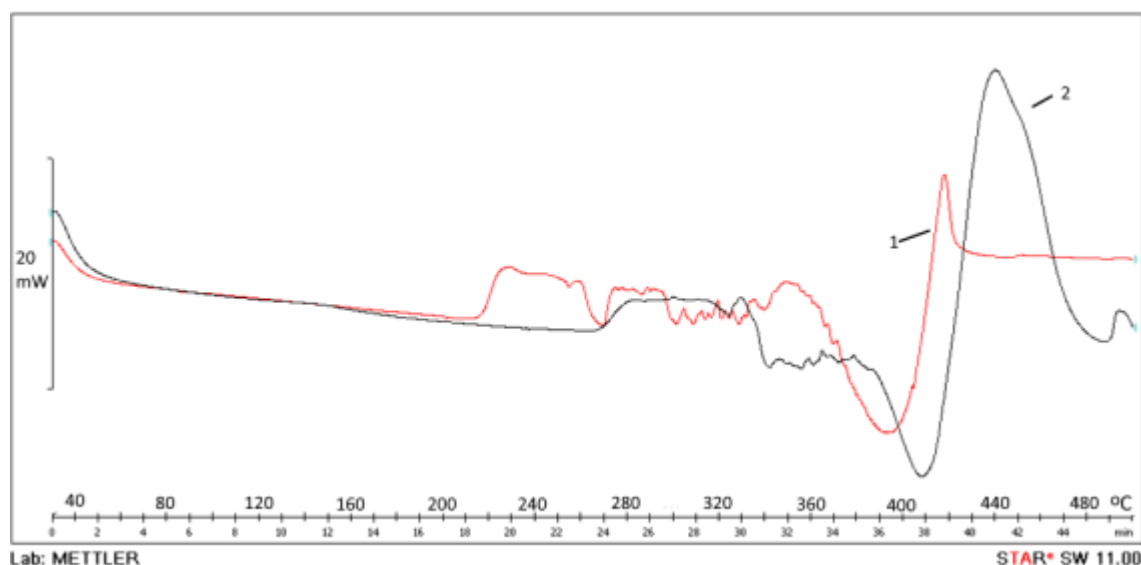


Рисунок 4. Дифференциальная сканирующая калориметрия полиизобутилена: (1)– в исходном состоянии, (2)–покрытия

Сформированное покрытие более устойчиво к тепловому воздействию (начало разрушения – $T \sim 270^\circ \text{C}$), чем ПИБ в исходном состоянии ($T \sim 210^\circ \text{C}$). Эндотермические пики связаны с удалением воды (кривая 1, $T = 393^\circ \text{C}$), воды и растворителя (кривая 2, $T = 407^\circ \text{C}$). Полимер в исходном состоянии разрушается при 430°C , покрытие при 480°C (начало разрушения – $T = 423^\circ \text{C}$, экзопику соответствует $T = 450^\circ \text{C}$). Из результатов анализа видно, что покрытие на основе полиизобутилена достаточно устойчиво к воздействию температур до 420°C .

4. Заключение

Разработано разделительное покрытие на основе полиизобутилена для защиты металлической оснастки.

Установлено влияние на адгезию покрытий содержания полиизобутилена в растворителе нефрасе, температуры и времени формирования покрытий. С помощью разработанного программного обеспечения рассчитаны диапазоны изменения содержания ПИБ, температуры и времени формирования покрытий, обеспечивающие высокую адгезию покрытий к металлу: ПИБ=1,1-1,2 %, $T=86,0-93,0^\circ \text{C}$, $\tau=251-264$ мин.

Методами оптической микроскопии показано, что для рассчитанных оптимальных соотношений на металлических поверхностях формируется бездефектное защитное покрытие. Выявлено, что покрытие на основе полиизобутилена обладает высокими гидрофобными свойствами, краевой угол смачивания покрытия водой составляет 86° . Методами дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что покрытие термически устойчиво до 420°C .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Симонов, А. И. Устройство для определения краевого угла смачивания жидкостей на плоских поверхностях / А. И. Симонов, Н. М. Антонова // Инженерный вестник Дона. – 2024. – № 11(119). – С. 780-790.
2. Линьков, И. С. Прогнозирование адгезионной прочности покрытий (на примере смазки на основе полиизобутилена) / И. С. Линьков, А. И. Симонов // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – 2024. – № 2(85). – С. 55-59.
3. Kang Y. et al. Adhesive and rheological properties of Polyisobutylene-based adhesives with different white carbon black fillers //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2024. – Т. 133. – С. 103755.
4. Филатова М. В. и др. Низкомолекулярный полиизобутилен (PIB): производственно-экономическое назначение, анализ рынка //Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2024. – Т. 86. – №. 2. – С. 269-276.
5. Alves J. B. et al. A bibliometric survey on polyisobutylene manufacture //Processes. – 2021. – Т. 9. – №. 8. – С. 1315.
6. Karamdoust S. Functionalized Polyisobutylene: From Synthesis to Properties and Applications. – The University of Western Ontario (Canada), 2013.
7. Kang Y. et al. Preparation and application of polyisobutylene-based sealants: used in pilot manufacturing of watertight cables //The Journal of Adhesion. – 2025. – С. 1-15.

Поступила в редколлегию 21.03.2025 г.