

DOI 10.31891/2307-5732-2021-301-5-45-51

УДК 678.026.3

ОЛЕКСАНДРЕНКО В. П.

Хмельницький національний університет

ORCID ID: 0000-0002-2404-2104

e-mail: oleksandrenko_vp@ukr.net

СВІДЕРСЬКИЙ В. П.

Хмельницький національний університет

ORCID ID: 0000-0003-4816-6977

e-mail: svidersky.vladyslav@gmail.com

КИРИЧЕНКО Л. М.

Хмельницький національний університет

ORCID ID: 0000-0001-6382-8911

e-mail: kirichenko47@ukr.net

ЄФІМЕНКО В. В.

Національний авіаційний університет

ORCID ID: 0000-0002-4903-6174

e-mail: e.valerij.ua@gmail.com

ВПЛИВ СКЛАДУ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ ФТОРОПЛАСТОВИХ ПОКРИТТІВ ДО МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ

Проаналізовано шляхи регулювання адгезії фторопластових покриттів до металевих поверхонь. Досліджено вплив складу і температурно-часових умов формування ґрунтувального шару покриття на адгезійну міцність металополімерних з'єднань. Детально описані режими технологічних операцій. Наведені властивості окислення, травлення, метал фосфатування ґрунтувального шару фторопластового покриття. Розроблена технологія нанесення ґрунтувального шару фторопластового покриття електроосадженням на металеві поверхні. Дані рекомендації з використання результатів виконаних досліджень для отримання фторопластових покриттів з високою адгезією до металевих поверхонь.

Key words: adhesion, fluoroplastic coatings, strength, composition, technological factors, metal surface.

OLEKSANDRENKO V.P., SVIDERSKYI V.P., KIRICHENKO L. M.

Khmelnitsky National University

YEFYMENKO V.V.

National Aviation University

THE INFLUENCE OF COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL FACTORS ON ADHESION STRENGTH OF FLUOROPLASTICS COATINGS TO METAL SURFACES

The ways of regulating adhesion of fluoroplastic coatings to metal surfaces are analyzed. It has been established that polymer and metal modification is necessary to increase the adhesive strength and resistance of fluoroplastic coatings. The relative impact of the nature of the metal on the strength of adhesive compounds of polymer - metal is less influenced by the nature of the polymer. The strength of metal compounds is significantly affected by the activation of the metal surface by mechanical treatment (grinding etc.). Various methods of oxidation, etching, metal phosphating are recommended to increase the adhesive strength of fluoropolymer coatings. Method of investigation of adhesion and resistance to scratch damage of coatings is given. The influence of composition and temperature-time conditions of the ground layer formation of the coating on adhesive strength of metal-polymeric compounds was investigated. Detailed operation modes are described. The properties of the ground layer of fluoropolymer Ф-30П are given. The peculiarities of the fluoroplastic coating ground layer formation are outlined. The technology of application of the fluoroplastic coating ground layer on electroplating of metal surfaces has been developed. The coating on the metal surface was done by electrostatic spraying of the ground layer powder at an electric field voltage of 50 kV. The deformation and strength properties of the unstabilized Ф-30П fluoroplast are found to be quite high, which together with high adhesive strength makes it possible to recommend this polymer as primer. It is also advisable to melt the ground layers in more rigid temperature-time modes (melting temperature 260° C, duration - 2 hours) in order to ensure higher adhesion strength. The adhesive strength of the Ф-30П fluoroplastic coating can be increased by 10-15% by additional heating at a temperature of 240° C for two hours. Analysis of the results showed that the resistance of fluoroplastic coatings based on Ф-30П to damage by scratching with an increase in the graphite content of C-1 from 15% to 25% increases by a factor of 2.11, and inserting to coating with 25 mas.% of C-1 graphite additional 3 mas. % of the aerosil-based amino-ergoholozenese - 3.16 times. The additional termoprocessing of these coatings increases the resistance to damage by scratching by 30 per cent. Recommendations on the use of research results for obtaining fluoroplastic coatings with high-adhesion to metal surfaces are given.

Key words: adhesion, fluoroplastic coatings, strength, composition, technological factors, metal surface.

Вступ

Одним з основних факторів, що визначають працездатність полімерних покриттів є адгезія матеріалу покриття до підложки та її стійкість в експлуатаційних умовах. Адгезія полімерів до металів, як правило визначає адгезійну міцність металополімерних з'єднань, яку оцінюють за роботою, зусиллям або терміном руйнування з'єднань тим або іншим методом. Найдавніші уявлення про явище зчеплення полімерів з твердою поверхнею були пов'язані з гіпотезою про механічне заклинювання полімеру в мікрodefekтах поверхні твердого тіла. Сучасні теорії розглядають адгезію полімерів як результат специфічної взаємодії

полімеру і твердої поверхні, що визначається їх фізичними, фізико-хімічними та іншими властивостями [1]. Адсорбційна теорія виходить з того, що адгезія є результат міжмолекулярної взаємодії металевої поверхні і полімеру, а саме адсорбції молекул полімеру за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Електронна теорія адгезії розглядає утворення контактних подвійних електричних шарів на межі розділу адгезійного з'єднання полімер – тверде тіло. Згідно електрорелаксаційної теорії робота руйнування адгезійного з'єднання складається з електричної і деформаційної складових, причому завдяки наявності останньої пояснюється збільшення роботи руйнування адгезійного з'єднання зі збільшенням швидкості руйнування. Прибічники хімічної або хемосорбційної теорії вважають, що основну роль в адгезійній взаємодії відіграють хімічні зв'язки ковалентного або іонного типу, що виникають при контакті полімерів з твердими тілами. Згідно дифузійної теорії взаємодія конденсованих тіл здійснюється за рахунок дифузії сегментів макромолекул полімеру через межу початкового контакту. Відсутність єдиної точки зору на адгезію полімерів до металів пояснюється складністю і різноманітністю явищ на межі полімер – тверде тіло. В наш час відсутня загальна теорія адгезії металополімерних з'єднань і науковий прогрес в цьому напрямку визначається в основному експериментальними дослідженнями, проведення яких є досить актуальним.

Аналіз останніх досліджень

Однією із найважливіших задач при формуванні фтор полімерних покриттів на металевих поверхнях є отримання металополімерних з'єднань з високою адгезійною міцністю і зносостійкістю. Низька адгезійна здатність фторполімерів, які застосовуються в якості матеріалів для антикорозійних, електроізоляційних і антифрикційних покриттів викликає необхідність здійснення процесів модифікування металів або полімерів з метою підвищення міцності і стійкості адгезійних металополімерних з'єднань за рахунок встановлення або підсилення хімічних, фізичних або фізико-хімічних зв'язків, а також за рахунок збільшення площі адгезійного контакту [2].

Модифікування фторполімерів. Підвищення адгезійної міцності металополімерних з'єднань модифікуванням полімерів полягає у зміні хімічного складу та будови макромолекул полімерів, введенні речовин, що збільшують їх адгезійну здатність.

Суттєвий вплив на адгезійну здатність полімерів і адгезійну міцність з'єднань на їх основі виявляє наявність полярних функціональних груп [1]. Покриття з полімерів з достатньою концентрацією полярних груп (поліаміди, полііміди, епоксидні сполуки і ін..) мають, як правило високу початкову адгезійну міцність за відсутності попередньої спеціальної підготовки. Збільшення вмісту полярних груп до деякої межі приводить до покращення адгезійних властивостей полімерів і підвищення міцності з'єднань їх з металами. Однак зі збільшенням вмісту полярних груп в полімерах зростає не тільки їх адгезійна здатність але й енергія міжмолекулярної взаємодії, в результаті чого знижується рухомість макромолекул полімеру і зменшується імовірність адгезійного контакту полярних груп полімеру і металевої поверхні. Це обумовлює необхідність проведення експериментальних досліджень для визначення адгезійної міцності металополімерних з'єднань в залежності від концентрації полярних груп в полімерах. Оскільки в більшості випадків відсутня кореляція між адгезійною міцністю і кількістю полярних груп, оптимальна концентрація останніх для кожного конкретного металополімерного з'єднання визначається експериментальним шляхом. Активація фторполімерної поверхні здійснюється електричним розрядом, ультрафіолетовим, гама або рентгенівським випромінюванням. Але ці методи активації є дорогі. Підвищує адгезійну здатність політетрафторетилену обробка його поверхні розплавами алкоксидних металів I, II і III груп періодичної системи та іншими сполуками.

Спрямоване регулювання міцності фторопластових покриттів здійснюється введенням в полімери модифікуючих добавок, природа яких впливає на характер зміни адгезійних властивостей фторопластових покриттів. Адгезійна міцність фторопластових покриттів змінюється зі збільшенням концентрації мінеральних наповнювачів: оксиду хрому, графіту, оксиду алюмінію, карбиду кремнію, силікату алюмінію або цирконію, скляного волокна, сульфату барію, тонких керамічних порошків, тальку, металевого волокна [3,4]. При введенні металевих наповнювачів до об'єму полімерних покриттів необхідно враховувати їх каталітичну активність по відношенню до окислення полімеру. При формуванні наповнених покриттів термоокислювальні процеси, що приводять до підвищення кількості полярних функціональних груп, відповідальних за міцність адгезійних з'єднань, протікають за рахунок кисню розчиненого в полімері і адсорбованого на металевій поверхні, а також за рахунок кисню, який дифундує в полімер з навколишнього середовища. Причому визначаючий вплив на характер і кінетику термоокислення чинить кисень повітря, що дифундує в об'єм полімеру. Введення активного наповнювача сприяє інтенсифікації термоокислювальних процесів навколо частинок наповнювача, дифундує в полімер кисень витрачається в основному на об'ємне окислення покриттів, в результаті чого окислення граничного з металевою поверхнею шару полімеру зменшується і адгезійна міцність з'єднань знижується.

Великий вплив має природа наповнювача на термічну стійкість адгезійних з'єднань. Наповнювачі, що каталізують окислення полімеру, приводять до зниження адгезійної міцності до нульових значень за довготривалої термічної дії. Якщо ж наповнювач сповільнює окиснення, то адгезійна міцність покриттів незалежно від активності металевої поверхні залишається досить високою і при термічній дії [4].

У патенті Російської федерації 2464107 [5] ґрунтувальний порошок містить сополімер тетрафторетилену/перфторолефіну і зв'язуючу речовину. Зв'язуюче містить полібензімідазол, рідкокристалічний полімер, або будь-яку їх комбінацію. Додатково ґрунтувальний порошок містить

поліефірсульфон, поліфеніленсульфід, поліаріленефіркетон або будь-які їх комбінації. Для покращення адгезії фторопласту-4 до металевої поверхні в якості проміжного шару також використовують 8-12% розчин полібензімідазолу в диметилформаміді [6].

Модифікування металів. Фізичні, фізико-хімічні та інші властивості металів не спричиняють такого суттєвого впливу на адгезійну міцність металополімерних з'єднань, як полімери. Відносний вплив природи металу на міцність адгезійних з'єднань полімер – метал менше впливу природи полімеру [7].

Як правило при зростанні твердості металів збільшується адгезійна міцність металополімерних з'єднань на їх основі і максимальна міцність досягається на основі нікелю, заліза і їх сплавів, мінімальна – на основі свинцю, олова та інших м'яких металів [7]. Має місце кореляція між когезійною міцністю металів і адгезійною міцністю з'єднань полімер – метал.

Суттєвий вплив на адгезійну міцність полімерних покриттів мають [1] окисні плівки на поверхні металу, які в залежності від складу, структури і товщини можуть як зменшувати так і збільшувати міцність металополімерних з'єднань.

Термін утворення окису на металевій поверхні складає 10^{-2} – 10^{-4} с, тобто при формуванні металополімерних з'єднань має місце контакт полімеру не з металом, а з окисом [1]. Оскільки об'єм окисів менше ніж об'єм чистих металів ріст окисної плівки супроводжується утворенням тріщин, пор і інших дефектів. Це сприяє підвищенню міцності з'єднань полімеру з металом як за рахунок збільшення площі адгезійного контакту, так і в результаті механічного зчеплення полімеру в мікрodefектах металевої поверхні.

На міцність металополімерних з'єднань значний вплив має активація поверхні металу в результаті механічної обробки (точіння, шліфування та інші) [8]. Безпосередньо після обробки поверхня металу випускає електрони (екзоелектронна емісія), інтенсивність яких з часом знижується до нульових значень. Природу цього явища пов'язують з структурними перетвореннями, хемосорбцією, періодичною зміною полярності потенціалу по товщині окисної плівки. Екзоелектронна емісія може бути використана в якості критерію фізико-хімічної активності металевої поверхні. Для підвищення адгезійної міцності фторополімерних покриттів рекомендуються різні способи окисдування, травлення та фосфатування металів.

Постановка проблеми

Фторопластові покриття знаходять широке застосування в харчовому та хімічному машинобудуванні. Нанесення фторопластових покриттів дозволяє суттєво знизити прилипання речовин, що переробляються до робочих поверхонь деталей і вузлів тертя, що викликає втрати сировини і готової продукції, погіршення їх якостей, а також зниження продуктивності праці через необхідність частого очищення та змашування обладнання. Фторопластові покриття ефективні для захисту хімічного обладнання, що працює в агресивних середовищах. Вони унікальні за своїми властивостями, особливо за хімічною стійкістю. Покриття з фторопластів мають низький коефіцієнт тертя, стійкі до зношування та ударів.

Недоліком фторопластових покриттів є їх низька адгезійна міцність до металевої підложки і недостатньо висока зносостійкість. Тому дослідження спрямовані на подолання цих недоліків є досить актуальними.

Мета та завдання

Метою роботи є : створення ґрунтувального шару з високою адгезією до поверхні і відпрацювання технології нанесення електроосадженням фторопластового покриття на основі фторполімеру Ф-30П.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- розробити склад і температурно-часовий режим формування ґрунтувального шару фтор полімерного покриття з високою адгезією і стійкістю до пошкодження шкрябанням;
- розробити технологію електростатичного нанесення фторполімерного покриття на металеву поверхню.

Виклад основного матеріалу

Матеріали та методика дослідження. Для досліджень використовували фторопластові покриття на основі сополімеру трифторхлоретилену з етиленом: фторопласту-30 марки П (Formoplast, Росія) (ГОСТ 30333-2007), з наповненням промоторами адгезії.

Як наповнювач композицій для фторопластового покриття використовували колоїдно-графітовий препарат С-1 (ТУ 113–08–48–63–90) (ТОВ Укрспецмасла) і високодисперсний аміноорганокремнезем на основі аеросилу. Матеріал металевої поверхні – лист сталевий холоднокатаний ст. 08кп. Для приготування композиції використовували дробарку-млинок МРП-1 (Granat, Росія) з подовими ножами та частотою обертання 7000 об/хв.

Методика дослідження композиційних матеріалів для покриттів містила визначення адгезії і стійкості до пошкодження шкрябанням. Недолік фторопластових покриттів: низька адгезійна міцність частково може бути подолана створенням ґрунтувального проміжного шару і особливою підготовкою поверхні, що покривається.

Дослідження адгезії і стійкості до пошкодження шкрябанням виконували за ASTM D 2197 «Метод визначення адгезії органічних покриттів з допомогою шкрябання» з застосуванням приладу NOVOTEST ЦІ-М. Прилад відповідає вимогам ISO 12137-1, ASTM D 5178, ASTM D 2197. Конструктивно прилад відповідає вимогам стандартів і являє собою установку з рухомим столом, на якому зразок для дослідження

протягується під дією індентора (рис. 1).

На індентор діє встановлене з допомогою вантажів на коромислі навантаження. Прилад складається з основи на якій містяться три зони: а) стіл приналежностей; б) стіл для досліджень; в) коромисло.

Стіл приналежностей призначений для зберігання вантажів, індентора, а також шестигранного ключа. В процесі роботи стіл для досліджень з пристроями для кріплення переміщується по направляючим прямолинійно і паралельно напрямку осі коромисла. Пристрої для кріплення служать для фіксації зразка при виконанні досліджень.

Коромисло закріплено на стійці, з однієї сторони коромисла розташований врівноважуючий вантаж та рівень (для встановлення паралельного положення коромисла по відношенню до стола), з іншого – отвори для встановлення вантажів. Також на коромислі закріплені індентор. Принцип дії приладу оснований на дії індентора на покриття з певним навантаженням.

Технологічний процес нанесення фторполімерного покриття на металеву поверхню складається з наступних стадій: а) підготовка поверхні: знежирення, видалення забруднень і окисів, а також перетворення (конверсія) поверхні для підвищення адгезії та захисту від корозії (фосфатування); б) нанесення шару порошкового покриття на поверхню; в) формування плівки покриття: оплавлення, затвердіння, охолодження.

Для видалення окисних плівок використано абразивне очищення з допомогою піскоструменевої обробки металеві поверхні на установці піскоструменевої – 620-1109. Абразивне очищення здійснюється за допомогою часток піску, що подаються на поверхню з великою швидкістю в струмені стислого повітря. Частки абразиву, ударяючись об поверхню, відколюють від неї невеликі шматочки металу разом з окисними плівками та іншими забрудненнями. При цьому забезпечується висока якість очищення практично від усіх забруднень. Абразивне очищення забезпечує рівномірну шорсткість, що сприяє підвищенню адгезії покриття.

Після обробки поверхні частками піску її обдували очищеним повітрям. Для поліпшення захисних властивостей і подовження терміну служби, особливо при експлуатації в атмосферних умовах, для підготовки поверхні перед нанесенням фторопластового покриття застосували фосфатування. Фосфатування – отримання на металевій поверхні плівки з важко розчинних фосфорнокислих солей. Фосфатні плівки збільшують адгезію покриття і перешкоджають поширенню підплівкової корозії.

Фторопласт-30П і наповнювачі перед нанесенням покриття висушувались. Порошок фторполімеру Ф-30П для збільшення насипної маси і товщини покриття термообробляли за температури 200 °С на протязі 30–60 хвилин. Після цього фторопласт-30П, графіт С-1 і аміноорганокремнезем на основі аеросилу перемішували в млинку МРП-1. Далі виконували фракціонування порошку з метою отримання композиції з розмірами частинок 40...80 мкм і піддавали її термообробці протягом однієї години при 150 °С. Нанесення фторопластових покриттів здійснювали за допомогою установки "Ортіма-01С" (м. Запоріжжя, Україна, «Елем»).

Нанесення фторопластових покриттів здійснювали шляхом електростатичного напилення. Метод нанесення тонкошарових полімерних покриттів в електростатичному полі оснований на осіданні заряджених частинок полімеру на поверхні деталі, що має протилежний заряд. Схема процесу зарядження і осадження частинок полімеру на виріб в полі коронного розряду приведена на рис. 2. Для нанесення покриттів використовувалось явище коронного розряду, що виникає під дією струму високої напруги. При цьому іони 1, що мають однаковий заряд з коронуючим електродом 4, відштовхуються від нього і рухаються в напрямку протилежному до зарядженого електроду. В просторі між електродами створюється електричне поле високої напруги. Якщо в міжелектродний простір входять частинки полімеру 6, то іони їх заряджають. Заряджена частинка направляється до електроду (деталі) з протилежним зарядом і осідає на її поверхні 7. Для реалізації процесу напилення використовувався спеціальний пістолет-розпилювач.

Ефективність такого осадження залежала від електрофізичних властивостей підшару. Нанесення покриття на металеву поверхню здійснювали способом електростатичного напилення порошку ґрунтувального шару при напруженості електричного поля 50 кВ. Ґрунтувальний шар з фторполімеру Ф-30П і промоторами адгезії (аміноорганокремнеземом на основі аеросилу і графіту С-1) для забезпечення високої адгезійної міцності оплавляли за більш жорстких температурно-часових режимів: температури 255–260 °С і терміну оплавлення 2 години та охолоджували до кімнатної температури з швидкістю 30–40 °С за годину. Для збільшення адгезійної міцності ґрунтувального шару його додатково нагрівали за температури 235–240 °С протягом двох годин з наступним охолодженням до кімнатної температури.

Підложку з покриттям встановлювали на рухомий столик і виконували його протягування під дією індентора. Після цього відбувалася візуальна оцінка покриття і встановлювалося його руйнування (вишкрябуванням). Ступінь проникнення індентора в покриття може бути різним – в залежності від мети

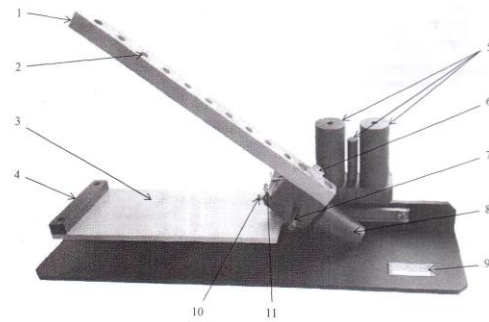


Рис. 1. Прилад для визначення адгезії і стійкості покриттів до пошкодження шкрябанням NOVOTEST ЦІ-М: 1 – коромисло; 2 – отвори під вантажі; 3 – рухомий стіл; 4 – обмежувач стола; 5 – вантажі (2×0,5 кг, 1×0,05 кг); 6 – рівень; 7 – «палець» фіксації положення коромисла; 8 – протизвага; 9 – заводський номер приладу; 10 – індентор; 11 – гвинт фіксації індентора

дослідження і прикладеного навантаження. Це може бути або поверхневий слід на виробу, або повне руйнування.

Результати вирішення основних завдань проблеми і їх обговорення

Суттєвий вплив на адгезійну міцність покриттів полімерів на металах мають температурно-часові умови формування адгезійних металополімерних з'єднань. Змінюючи температуру і термін термічної дії можна в значних межах збільшувати міцність з'єднань та їх стійкість в умовах експлуатації.

Плівкоутворення на поверхні металевого виробу повинно не тільки привести до утворення рівної і суцільної плівки, але і забезпечити високу адгезійну міцність покриття. Фторполімери не містять в своєму складі полярних груп, здатних до сильної адгезійної взаємодії з активними групами металів. Не дивлячись на те, що фторполімери у розплаві мають порівняно низький поверхневий натяг, що сприяє змочуванню поверхні металу, відносно висока в'язкість розплаву затрудняє формування повного контакту і мікрореологічне затікання в пори підложки. Все це негативно впливає на адгезійну міцність та захисні властивості покриттів.

При оплавленні порошків фторполімерів за підвищених температур відбувається одночасно декілька хімічних і фізико-хімічних процесів: окислення з виникненням полярних груп, термоокислювальна деструкція і термоструктурування, змочування та затікання розплаву в пори підложки і видалення пухирів. Тому температурно-часові режими плівкоутворення є важливим фактором оптимізації властивостей покриттів.

Результати дослідження адгезії і стійкості до пошкодження шкрябанням наведено на рис. 3 і 4.

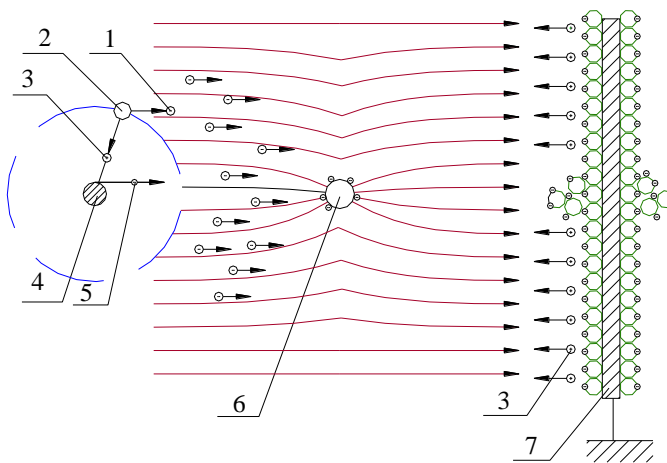


Рис. 2. Схема процесу зарядження і осадження частинок полімеру на виріб в полі коронного розряду: 1 – іон (-); 2 – молекула повітря; 3 – іон (+); 4 – коронючий електрод; 5 – електрон; 6 – частинки полімеру; 7 – виріб

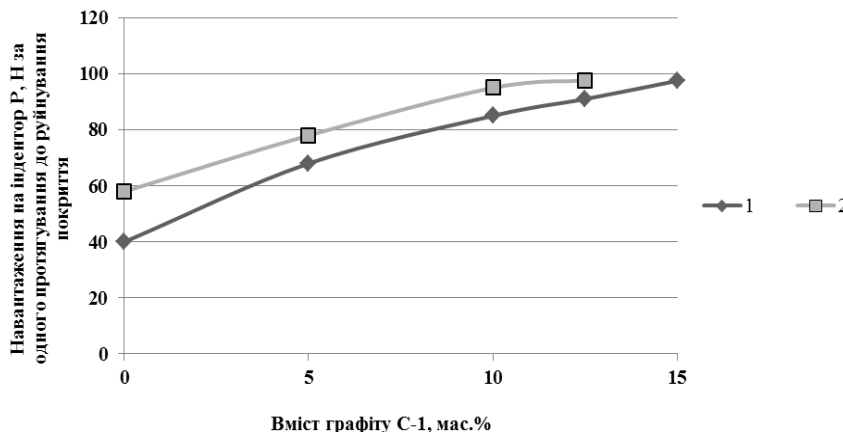


Рис.3. Залежність навантаження на індексор (Р) за одного протягування індексора до руйнування покриття на основі полімеру Ф-30П від вмісту графіту С-1: 1 – оплавлення покриттів за температури 260 °С протягом двох годин; 2 – додаткова термообробка покриттів за температури 240 °С протягом двох годин

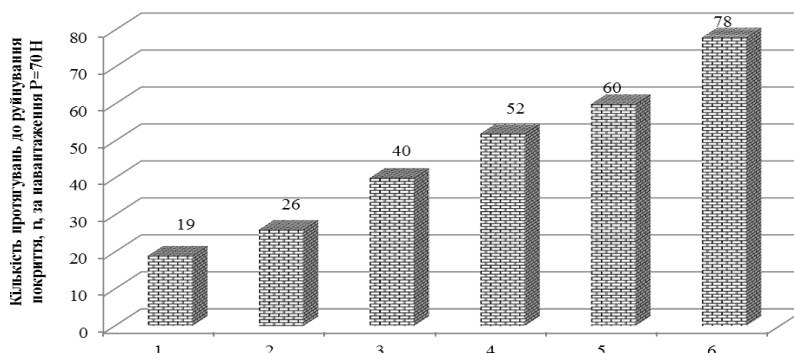


Рис. 4. Гістограма кількості протягувань до руйнування фторопластових покриттів на основі Ф-30П, (N) за навантаження на індексор Р = 68,6 Н : 1,2 – Ф-30 П + 15 мас. % графіту С-1, 3,4 – Ф-30 П + 25 мас. % графіту С-1, 5,6 – Ф-30 П + 25 мас. % графіту С-1 + 3 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу; 1,3,5 – оплавлення покриттів за температури 260 °С протягом двох годин; 2,4,6 – додаткова термообробка покриттів за температури 240 °С протягом двох годин

Встановлено, що фторполімер Ф-30П доцільно застосовувати в якості ґрунтувального шару

стальних поверхонь оскільки він містить водень і здатний окислюватись з утворенням полярних груп. Причому процес окислення каталізується матеріалом підложки. При збільшенні вмісту графіту С-1 у покритті на основі фторопласту Ф-30 П до 15 мас. % адгезійна міцність зростає в 2,5 рази (рис. 3). Термоокислювальна деструкція або термоструктурування визначається за зміною показника текучості розплаву (ПТР) при прогріві [9]. При плівкоутворенні фторполімеру Ф-30П разом з деструкцією відбувається термоструктурування за відсутності утворення тримірної сітки, що викликає зниження ПТР. Процес термоструктурування відбувається з великою швидкістю за першу годину прогріву, інтенсифікується при збільшенні температури і термоструктурування переважає деструкцію. Ріст адгезійної міцності корелює зі збільшенням когезійної міцності покриттів, що свідчить про когезійний характер руйнування адгезійних з'єднань. Введення наповнювачів знижує і внутрішні напруження в покриттях, що також позитивно впливає на їх адгезійні та захисні властивості.

При виборі температури плівкоутворення (спікання) фторопластів керуються показником температури втрати міцності, який прямо пропорційний молекулярній масі полімерів. Мінімальне значення температури міцності у промислових фторопластів складає 245 °С, максимальне – 300 °С. Оплавлення порошків виконують за температури, що близька до температури втрати міцності, або на 5–10 °С вищої.

Таким чином, підвищення адгезії і одночасно зниження внутрішніх напружень фторопластів досягається ґрунтуванням поверхні. При оплавленні порошку фторполімеру Ф-30П більше 2 годин його фізико-механічні властивості дещо знижуються, що пов'язане з деструкцією макромолекул і накопиченням продуктів деструкції на межі полімер – підложка. Але за більш тривалого прогріву (5 годин) спостерігається вторинне зростання міцності і відносного видовження при розриві, що пов'язане з термоструктуруванням полімеру.

Встановлено, що деформаційні і міцнісні властивості нестабілізованого фторопласта Ф-30П досить високі, що в поєднанні з високою адгезійною міцністю дозволяє рекомендувати цей полімер в якості ґрuntu. Доцільно також ґрунтувальні шари оплавлювати за більш жорстких температурно-часових режимів (температура оплавлення 260 °С, тривалість 2 години) для забезпечення більш високої адгезійної міцності (рис. 3 крива 1). На 10–15 % збільшити адгезійну міцність фторопластового покриття на основі Ф-30 П можна за рахунок додаткового його нагріву при температурі 240 °С на протязі двох годин (рис. 3, крива 2).

Після оплавлення виконують охолодження покриттів з порошків фторполімерів. Ця стадія технологічного процесу є важливою для забезпечення оптимальних захисних властивостей покриттів з полімерів, що кристалізуються, до яких відносять фторполімери. Для більшості покриттів з фторполімерів застосовується природне охолодження. Для отримання фторполімерних покриттів з високою еластичністю, стійкістю до ударів і з метою зменшення внутрішніх напружень їх піддають загартуванню: різкому охолодженню у холодній воді.

Прилад для визначення адгезії і стійкості покриттів до пошкодження шкрябанням NOVOTEST Ц1-М має обмеження за навантаженням на індентор – 9,95 кг (97,5 Н) (рис. 3). Цього навантаження недостатньо для руйнування покриття за один прохід індентора при підвищеному вмісті графіту. Тому для фторопластових покриттів з вмістом графіту С-1 більше 15 мас. % проведені дослідження стійкості покриттів до пошкодження шкрябанням при навантаженні 7 кг (68.6 Н) (рис. 4) в залежності від кількості протягувань.

Аналіз отриманих результатів показав, що стійкість фторопластових покриттів на основі Ф-30 П до пошкодження шкрябанням зі збільшенням вмісту графіту С-1 від 15 до 25 мас. % зростає у 2,11 разів, а при введенні до покриття, що містить 25 мас. % графіту С-1 додатково 3 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу – у 3,16 разів. Додаткова термообробка цих покриттів приводить до збільшення стійкості до пошкодження шкрябанням на 30 % (рис. 4, позиції 2, 4, 6).

Оскільки наповнення фторопластових композитів більше 30 мас. % приводить до зменшення їх фізико-механічних характеристик [10] то для формування ґрунтувального шару вибрано такий склад: фторполімер Ф-30 П – 72 мас. %, графіт С-1 – 25 мас. %, аміноорганокремнезем на основі аеросилу – 3 мас. %.

Висновки

1. Встановлено, що для підвищення адгезії фторопластового покриття до металевої поверхні необхідно створювати ґрунтувальний шар до складу якого входять промотори адгезії: графіт С-1 – 25 мас.%, вискодисперсний аміноорганокремнезем на основі аеросилу – 3 мас. %. Відпрацьована технологія (температурно-часові режими) нанесення ґрунтувального шару.

2. Розроблена технологія нанесення ґрунтувального шару фторопластового покриття електроосадженням на металеву поверхню: напруженість електростатичного поля повинна складати $E=50\text{кВ}$.

Література

1. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad. – The Definitive User's Guide and Data Book. – Second Edition. – 2015. – 698 p.
2. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad. – The Definitive User's Guide and Data Book. – Second Edition. – 2016. – 745 p/
3. Фторопластовые защитные покрытия [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://plastpolymer.org/pokr.htm>

4. Пат. № 2439100С2 Российская федерация МПК С09D 27/12 (2006.01), В0505/083. Антипригарное поверхностное покрытие / Вич Майкл Дж. (US), Хаякава Осаму (Jp), Адамс Джером Т. (US), патентообладатель: Российская федерация: Е. И. Дюпон де Немур Энд компани, заявлено 05.10.2010, опубл. 10.01.2012, Бюл. № 28. – 18 с.

5. Пат. № 2464107 Российская федерация МПК С09D 27/12 (2006.01), В05D5/08. Способ нанесения фторполимерного порошкового покрытия в качестве грунтовочного слоя и верхнего покрывного слоя / ХЕННЕССИ Крейг Кинг (US) патентообладатель: Российская федерация: Е. И. Дюпон де Немур Энд компани, заявлено 05.09.2012, опубл. 10.03.2013, Бюл. № 23. – 14 с.

6. Пат. № 2490371С1 Российская федерация МПК С23С 24/08(2006.01), В32В 15/04 (2006.01), В22F 7/04 (2006.01). Способ получения фторопластового аниадгезионного покрытия на металлических поверхностях / Корнополцев В. Н., Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Бурдюковский В. Ф., Хохлоев В. Ч. Заявители и патентообладатели: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН), Общество с ограниченной ответственностью «Малое инновационное предприятие «МЕГАРЕСУРС» (ООО «МИП» «МЕГАРЕСУРС») заявка № 2012115977/02, 19.04.2012, опубл. 10.08.2013, Бюл. № 23. – 7 с.

7. Сухарева Л. А. Фторлоновые покрытия: основные свойства и способы их модификации / Л. А. Сухарева, В. В. Комаров, Е. В. Бакирова // Современные ЛКМ свойства и области применения. – Московский государственный университет прикладной биотехнологии, 2020. – № 9 – С. 64-67. – Режим доступа: <http://plastpolymer.org/polgn.htm>

8. Технологічні процеси підготовки поверхонь [Електронний ресурс]. – Свое діло. – 2014. – 26.02. – Режим доступу : <https://proizvodim.com/tehnologichni-procesi-pidgotovki-poverxon.html>

9. Защитные покрытия из порошков фторполимеров / [Мулин Ю.А., Колесниченко В. В., Ермакова Л. П. и др.]. – Л.: ЛДНТП, 1985. – 24 с.

10. Машиностроительные фторкомпозиаты : структура, технология, применение: монография / С.В. Авдейчик, [и др.] ; под науч. ред. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы. – 2012.– 339 с.

References

1. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad. –The Definitive User's Guide and Data Book. – Second Edition . – 2015. – 698 p.

2. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad.– The Definitive User's Guide and Data Book.– Second Edition . – 2016. – 745 p.

3. Фторопластовые защитные покрытия [Elektronnij resurs]. – Rezhim dostupu: <http://plastpolymer.org/pokr.htm>

4. Пат. № 2439100S2 Rossijskaja federacija MPK C09D 27/12 (2006.01), V0505/083. Antiprigarnoe poverhnoostnoe pokrytie / Vich Majkl. Dzh. (US), Hajakava Osamu (Jp), Adams Dzherom T. (US), patentoobladatel': Rossijskaja federacija: E. I. Djupon de Nemur Jend kompani, zajavleno 05.10.2010, opubl. 10.01.2012, Bjul. № 28. – 18 p.

5. Pat. № 2464107 Rossijskaja federacija MPK C09D 27/12 (2006.01), V05D5/08. Sposob naesenija ftorpolimernogo poroshkovogo pokrytija v kachestve gruntovochnogo sloja i verhnego pokryvnogo sloja / HENNESSI Krejg King (US) patentoobladatel': Rossijskaja federacija: E. I. Djupon de Nemur Jend kompani, zajavleno 05.09.2012, opubl. 10.03.2013, Bjul. № 23. – 14 p.

6. Pat. № 2490371S1 Rossijskaja federacija MPK C23S 24/08(2006.01), V32V 15/04 (2006.01), B22F 7/04 (2006.01). Sposob poluchenija ftoroplastovogo aniadgezionnogo pokrytija na metallicheskih poverhnostjah / Kornopol'cev V. N., Mognonov D. M., Ajurova O. Zh., Burdjukovskij V. F., Hohloev V. Ch. Zajaviteli i patentoobladateli: Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Bajkal'skij institut prirodopol'zovanija Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk (BIP SO RAN), Obshhestvo s ogranichennoj otvetstvennostju «Maloe innovacionnoe predpriatie «MEGARESURS» (OOO «MIP» «MEGARESURS») zajavka № 2012115977/02, 19.04.2012, opubl. 10.08.2013, Bjul. № 23. – 7 p.

7. Suhareva L. A. Ftorlonovye pokrytija: osnovnye svojstva i sposoby ih modifikacii / L. A. Suhareva, V. V. Komarov, E. V. Bakirova // Sovremennye LKM svojstva i oblasti primenenija. – Moskovskij gosudarstvennyj universitet prikladnoj biotehnologii, 2020. – № 9 – P. 64-67. – Rezhim dostupa: <http://plastpolymer.org/polgn.htm>

8. Tekhnologichni protsesy pidhotovky poverkhon' [Elektronnyj resurs]. – Svoie dilo. – 2014. – 26.02. – Rezhym dostupu : <https://proizvodim.com/tehnologichni-procesi-pidgotovki-poverxon.html>

9. Zashhitnye pokrytija iz poroshkov ftorpolimerov / [Mulin Ju.A., Kolesnichenko V. V., Ermakova L. P. i dr.]. – L.: LDNTP, 1985. – 24 p .

10. Mashinostroitel'nye ftorkompozity : struktura, tehnologija, primenenie: monografija / S.V. Avdejchik, [i dr.] ; pod nauch. red. V. A. Struka. – Grodno : GrGU im. Janki Kupaly. – 2012.– 339 p.

Рецензія/Peer review : 14.09.2021 р.

Надрукована/Printed :10.10.2021 р.