

УДК 621. 762:678.546

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ШЕРОХОВАТОСТИ ГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Манякина Д. С., Чердынцев В. В., Лунькова А. А.

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Ленинский пр-т, 4

Методом механоактивации получены порошковые композиционные материалы на основе полисульфона с последующим нанесением на подложку в качестве защитного покрытия внутренних поверхностей трубопроводов. В качестве упрочняющей фазы твердофазным методом вводились в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки. Распределение наполнителей в полимерной матрице будет определять свойства композиционного покрытия. Исследования показали, что структура покрытий для всех разрабатываемых систем является однородной. Процесс формирования покрытий из механических смесей предполагает получение многоуровневых структур. Топографию поверхности и ее шероховатость определяют используемые в разработке покрытий наполнители. Лучшими гидрофобными свойствами обладают композиции покрытий с использованием политетрафторэтилена. Благодаря политетрафторэтилену удалось получить покрытия, которые имеют угол краевого смачивания 120-125°.

Ключевые слова: полисульфон, покрытия, сканирующая электронная микроскопия, гидрофобность.

STUDY OF STRUCTURE AND ROUGHNESS OF HYDROPHOBIC POLYSULFONE-BASED

Manjakina D. S., Tcherdynceev V. V., Lunkova A. A.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

Powder of composite materials based on polysulfone was obtained by the method of mechanical activation followed by application on substrate as a protective coating of internal surfaces of pipes. Polymer matrix was filled by solid-state method with the hardening phase introduced by various scale polymer, metal, ceramic and silica-alumina powders. Distribution of fillers in the polymer matrix determines the properties of the composite coating. Studies have shown that the coatings for all development systems are homogeneous. The process of formation of coatings from mechanical mixtures forms a multi-level structures. Surface topography and roughness of coatings depend on fillers. Coatings filled with polytetrafluoroethylene have the best hydrophobic properties. PTFE-filled coatings have contact angle 120-125°.

Keywords: polysulfone, coatings, scanning electron microscopy, hydrophoby.

1. Введение

При защите внутренних поверхностей трубопроводов перспективным является использование многокомпонентных сложнонаполненных композиций, так как помимо обладания высокими физико-механическими, трибологическими и тепловыми свойствами требуются и специальные, функциональные, заключающиеся в придании поверхности олиофобных свойств. Необходимо, чтобы защитное покрытие позволило решить проблему не только коррозии трубопроводного оборудования, но и проблему отложений на его внутренних поверхностях асфальтосмоло-парафиновых соединений и увеличения скорости потока транспортируемых энергоносителей за счет изменения профиля поверхности.

Структура композита определяет свойства материала, и, как следствие, его поведение во время эксплуатации. В случае с покрытием, когда речь идет о пленке толщиной 50–200 мкм, нанесенной на подложку, структура материала играет особую роль, так как в значительной

степени влияет на адгезию материала к основанию, а шероховатость влияет на триботехнические характеристики и смачиваемость поверхности покрытия.

Смачивание твердых поверхностей жидкостями является важнейшим свойством, имеющим большое значение для практического применения [1]. Смачиваемость регулируется свободной поверхностной энергией и поверхностной структурой. Таким образом, свойства поверхности можно менять, изменяя один или два из этих факторов. Некоторые специальные свойства поверхности, такие как сильная гидрофобность, могут быть достигнуты сочетанием шероховатой поверхности с иерархическими микро- и / или наноразмерными структурами материалов с низкой поверхностной свободной энергией [2]. Распределение наполнителей в дисперсно-упрочненном полимерном композите будет определять свойства защитного покрытия.

В отличие от металлических и керамических покрытий полимерные покрытия обладают гидрофобной поверхностью, положительно влияющей на гидродинамику внутри трубы и препятствующую образованию поверхностных загрязнений [3]. На основе анализа литературных данных [4–5] можно утверждать, что высокотемпературные полимерматричные покрытия являются перспективными материалами, в том числе и для защиты трубопроводов. В ряде отечественных статей полисульфон уже упоминался как перспективный матричный материал [6–7].

2. Материалы и методика эксперимента

В ходе работы исследовались многокомпонентные и многоуровневые порошковые композиты. Основой всех типов покрытий в данной работе является полисульфон.

В качестве наполнителей полимерной матрицы были использованы твердые частицы ультрадисперсного Na-монтмориллонита, карбида титана, микропорошка оксида алюминия (30-60 мкм) и политетрафторэтилен. Наполнитель вводился твердофазным методом с помощью совместной механоактивационной обработки с порошком полисульфона в различных пропорциях. Механообработка проводилась с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5 в барабанах емкостью 500 мл с мяющими телами в виде шаров размером 10 мм. Заполнение барабанов мяющими телами составляло 45 об. %; масса загрузки на один барабан 30 г.. На основании данных об изменении морфологии частиц полисульфона во время механоактивации была подобрана оптимальная продолжительность механообработки для получения композитов, которая составила 90 мин.

Полученный порошок наносился на металлическую подложку методом электростатического осаждения.

Структурные исследования материалов покрытий проводились на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 (ускоряющее напряжение 15 кВ,

увеличение $\times 10000$, разрешение 30 нм, глубина резкости 0,5 мм). Главным критерием оценки структуры покрытия была ее однородность, т.е. распределение наполнителей в полимерной матрице.

Определение шероховатости поверхности проводилось на оптическом микроскопе AXIOSCOP 40 и оптическом профилометре WYKO NT 1100. При оценке шероховатости главным критерием оценки являлся параметр шероховатости R_a – среднее арифметическое отклонение от профиля.

Для формирования гидрофобного покрытия было предложено использовать политетрафторэтилен марки 4 МБ и ультрадисперсный монтмориллонит в качестве наполнителя. Для увеличения адгезии металлические подложки предварительно обрабатывались кремнийорганическими соединениями с активными функциональными группами, которые способствовали образованию устойчивых химических связей. Также следует отметить, что силаны можно использовать в качестве «завершающего» наноразмерного покрытия с целью увеличения краевого угла смачивания благодаря наличию гидрофобных функциональных групп.

Для оценки гидрофобности покрытия измерялся угол краевого смачивания на установке KRÜSS DSA 20 (Easy Drop) по методу лежащей капли. Суть метода заключается в том, что капля жидкости с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца.

Для оценки формы лежащей капли применялся метод длины-ширины – оценивалась длина растекания капли и ее высота, и метод круга – капля представляется как часть круга, как и в методе длины-ширины, однако, краевой угол рассчитывается не с помощью прямоугольника, а с помощью сегмента окружности.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Исследование структуры композита

Структура порошковых механических смесей, полученных в результате механохимического синтеза, представляется однородной – наполнители матрицы равномерно распределяются по всему объему смеси [8]. Установлено, что механоактивация также способствует увеличению адгезии наполнителя к матрице [9]. Следовательно, такой же результат можно было ожидать и от объемных композитов, представленных в виде компактированных образцов и сформировавшихся покрытий.

Нанесение однородной механической смеси на подложку и ее полимеризация не влияют на степень однородности и структуру композиционного покрытия. Не влияет на нее и тип наполнителя с его морфологией. Структуру композиционного покрытия определяет метод получения порошкового композита, а именно – механохимический синтез.

Механохимический синтез полисульфона и наполнителей позволяет создавать так называемые многоуровневые композиты. Полисульфон не разрушается под воздействием ударных нагрузок, а лишь немного изменяет свою морфологию, что в свою очередь позволяет наносить («намазывать») на него наполнители, создавая многоуровневый композит. То есть наполнители наносятся на частицы базового полимера, полисульфона. Эта картина хорошо просматривается на объемных образцах композитов. На рисунке 1 приведена структура композита на базе полисульфона, наполненного ультрадисперсным монтмориллонитом.

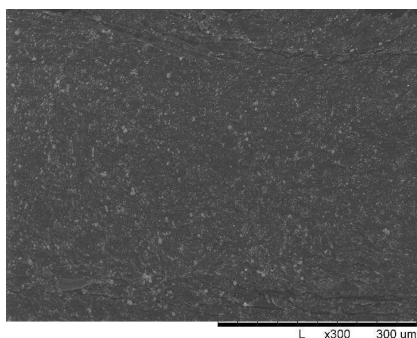


Рисунок 1. Структура композита ПС/монтмориллонит (10 масс. %)

Из рисунка видно, что наполнитель, представленный в виде ультрадисперсного порошка, равномерно распределен по всему объему образца.

Многокомпонентные композиты имеют более сложную многоуровневую структуру, как это видно из рисунка 2. Так в системе ПС/ПТФЭ 4-МБ/монтмориллонит на полисульфон первым слоем нанесен политетрафторэтилен, а вторым монтмориллонит.

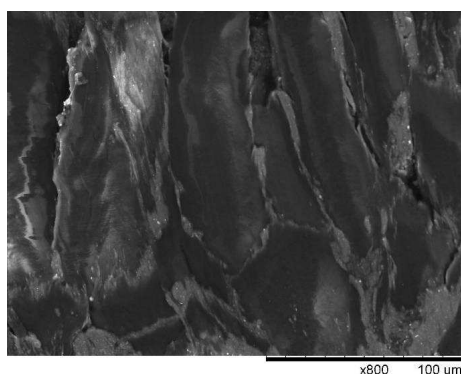


Рисунок 2. Многоуровневый композит ПС/ПТФЭ 4-МБ/ММТ

Вид поверхности покрытия, наоборот, сильно зависит от используемых наполнителей. В первую очередь, они определяют шероховатость поверхностного слоя. Наиболее интересные

с точки зрения гидрофобности результаты были получены на образцах, где в качестве наполнителя присутствует политетрафторэтилен, представленных на рисунке 3.

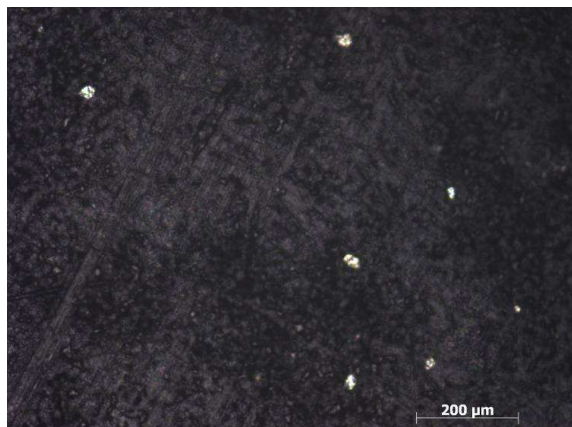


Рисунок 3. Поверхность покрытия образца системы ПС/ПТФЭ 4-МБ/ Al_2O_3

Исследования показали, что все представленные образцы покрытий имеют однородную структуру, что в свою очередь обеспечивает получение стабильных результатов при проведении различных испытаний.

3.2. Исследование шероховатости покрытия

В качестве основного параметра шероховатости покрытия был выбран параметр R_a , который представляет собой среднее арифметическое отклонение профиля и вычисляется по следующей формуле:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_l^0 [y_i] dx$$

где l – базовая длина; y_i – отклонение от средней линии профиля.

Топографию поверхности и ее шероховатость определяют используемые в разработке покрытий наполнители. При этом использование неорганических наполнителей приводит к реализации одной схемы с максимально развитой поверхностью, а добавление полимера в виде политетрафторэтилена к другой более сложной, но в то же время и более эффективной с точки зрения гидрофобных свойств.

Максимальный показатель шероховатости R_a наблюдается у композиций с твердофазными наполнителями Al_2O_3 и TiC: 1.8 и 1.9, соответственно минимальный – с политетрафторэтиленом: 0.4.

3.3. Исследование краевого угла смачивания

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение на границе раздела вещества и воды. Чем больше гидрофильность вещества, тем ниже поверхностное натяжение. Гидрофильность и гидрофобность поверхности, а в нашем случае покрытия, оценивается краевым углом смачивания θ . Этот угол измеряется между поверхностью и каплей воды.

Углеводороды, имеющие низкую работу когезии, растекаются по большинству поверхностей, за исключение, например, политетрафторэтилена. Поэтому олеофобность и олеофильность могут быть оценены по углу избирательного смачивания, который измеряется при нанесении капли одной жидкости на поверхность раздела твердого тела с другой жидкостью [10].

Введение политетрафторэтилена и ультрадисперсного наполнителя позволило значительно увеличить угол краевого смачивания базового полимера.

Лучшие результаты по гидрофобности показали образцы с добавлением политетрафторэтилена. На рисунке 4б представлен образец многокомпонентного покрытия на базе полисульфона, наполненного политетрафторэтиленом (10 масс. %) и TiC (5 масс. %), который показал угол краевого смачивания в 125° в сравнении с одним из лучших покрытий (Chemlon) данного направления компании AkzoNobel (рисунок 4а).

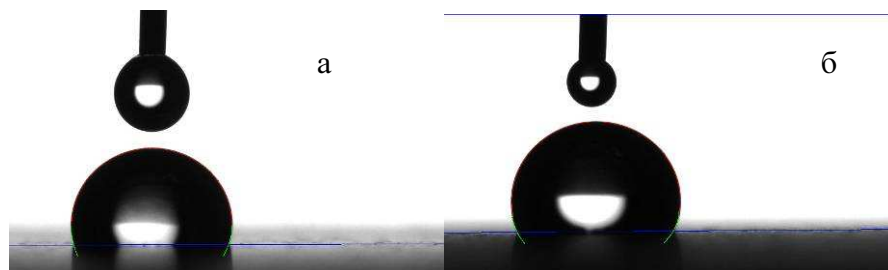


Рисунок 4. Угол краевого смачивания покрытия (а) Chemlon и разработанного покрытия системы ПС/ПТФЭ/TiC (б)

4. Заключение

Все образцы порошковых композиционных покрытий после формирования защитного слоя на подложке имеют однородную структуру. Шероховатость покрытия напрямую зависит от вводимых в полисульфон наполнителей. Максимальный показатель шероховатости R_a наблюдается у композиций с твердофазными наполнителями, минимальный – с политетрафторэтиленом.

Лучшими гидрофобными свойствами обладают композиции покрытий с использованием политетрафторэтилена. Благодаря политетрафторэтилену удалось получить покрытия, которые имеют угол краевого смачивания $120-125^{\circ}$.

Список литературы

1. Choi W., Tuteja A., Chhatre S., Mabry J. M., Cohen R. E., McKinley G. H. Fabrics with tunable oleophobicity. *Adv Mater* 2009; 21:2190–5.
2. Hosono E., Fujihara S., Honma I., Zhou H. S. Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom–up process. *J Am Chem Soc* 2005;127:13458–9.
3. Zhuangzhu Luo, Zhaozhu Zhang, Wenjing Wang, Weimin Liu. Effect of polytetrafluoroethylene gradient-distribution on the hydrophobic and tribological properties of polyphenylene sulfide compositecoating. *Surface and Coatings Technology*, Volume 203, Issues 10-11. 25 February 2009, Pages 1516-1522.
4. Nabil Anagreh, Lutz Dorn, Christine Bilke-Krause. Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 28, Issues 1-2. January-March 2008. Pages 16-22.
5. Jinghui Yang, Tao Xu, Ai Lu, Qin Zhang, Hong Tan, Qiang Fu. Preparation and properties of poly (p-phenylene sulfide)/multiwall carbon nanotube composites obtained by melt compounding. *Composites Science and Technology*, Volume 69, Issue 2. February 2009. Pages 147-153.
6. Stepan S. Pesetskii, Sergei P. Bogdanovich, Nikolai. K. Myshkin. Chapter 5. Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics. *Tribology and Interface Engineering Series*, Volume 55. 2008. Pages 82-107.
7. Волкова Т. С., Бейдер Э. Я. Полимерсиликатные нанокомпозиты на основе полисульфона, полученные различными способами // *Авиационные материалы и технологии*. №2. 2010. С. 22-34
8. Баронин Г. С., Комбарова П. В., Кобзев Д. Е., Разинин А. К., Лосева А. С. Структура и эксплуатационные свойства ПСФ-нанокомпозитов, прошедших обработку давлением в твердой фазе // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2010. Т. 16, № 3. С. 656-663.
9. Wang G., Chen Y., Wang Q. Structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites prepared by solid state shear milling (S³M) method // *J. Polym. Sci.* 2008. V. B46. N 8. P. 807-817.
10. Уразаев В. Гидрофильность и гидрофобность // *Технологии в электронной промышленности*. 2006. №3. С. 33-36.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», Государственный контракт от 08 июля 2011 г. № 16.516.11.6086.

Рецензенты:

Томилин И. А., д.х.н., профессор, кафедра физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Калошкин С. Д., д.ф-м.н., профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.