

УДК 678.6./7;544.23.057;544.25.057

*Н.Б. Мітіна <sup>а</sup>, А.В. Клименко <sup>б</sup>, О.С. Кабат <sup>а</sup>, В.І. Ситар <sup>а</sup>***ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ І ВНУТРІШНІХ ФАКТОРІВ НА ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ АДГЕЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІМЕРНОГО ГЕРМЕТИКА З ПОВЕРХНЕЮ СУБСТРАТУ (ОГЛЯД)**<sup>а</sup> Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна<sup>б</sup> Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», м. Дніпро, Україна

У роботі здійснено аналіз літературних даних про вплив різних факторів, що впливають на міцність і довговічність адгезійних з'єднань, а також надана характеристика описаних в літературі методів проведення відповідних досліджень. Показано, що однією з основних характеристик адгезійних сполучень є взаємодія на поверхні розділу між субстратом і адгезивом. Адгезійна здатність герметика значною мірою залежить від структури полімерної складової, а також від наявності компонентів у складі герметика, що підсилюють цей показник. На характер взаємодії адгезиву і субстрату суттєво впливає структура і стан поверхні підкладки. Для визначення міцності адгезійного сполучення застосовують різні методи, що відрізняються характером прикладених навантажень і видом поверхні руйнування. Важливим показником є визначення кута замочування субстрату герметиком, який характеризує величину поверхневої енергії. На довговічність адгезійних з'єднань значною мірою впливають фактори навколишнього середовища, а також експлуатаційні чинники. Особливий вплив на властивості полімерного герметика чинять волога, кисень повітря, ультрафіолетове випромінювання, дія мікроорганізмів.

**Ключові слова:** адгезія, полімер, герметик, субстрат, біодеградація, фактори навколишнього середовища.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-156-5-31-41

**Вступ**

На даний час існує багато різновидів герметиків, кожен з яких рекомендований для використання в певних умовах для досягнення конкретної мети, зокрема захисту від корозії, покращення адгезійних властивостей або захисту від негативних зовнішніх впливів [1–5]. Їх вибір залежить від конкретних умов експлуатації вузла герметизації. При цьому слід враховувати наступні фактори: міцність адгезійного з'єднання герметика до поверхні герметизації і стійкість герметика до дії навколишнього середовища (температура, випромінювання, мікроорганізми). Існує багато методів дослідження вплив цих факторів, які

використовуються в залежності від умов експлуатації вузла герметизації та природи і структури герметика [6,7]. Тому актуальною задачею є систематизація інформації щодо впливу зовнішніх і внутрішніх факторів на властивості з'єднань, що герметизуються та методів їх досліджень. Така систематизація літературних даних буде сприяти розв'язанню важливої задачі раціонального вибору герметика, здатного забезпечити міцне і довговічне адгезійне з'єднання поверхонь.

**Особливості адгезійної взаємодії герметиків до металів**

Міцність адгезійного з'єднання герметика з робочою поверхнею металевої деталі повинна бути

© Н.Б. Мітіна, А.В. Клименко, О.С. Кабат, В.І. Ситар, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*The influence of external and internal factors on ensuring adhesive interaction of a polymeric sealant with a substrate surface (a review)*

достатньою, щоб забезпечити цілісність з'єднання та зберегти герметичність вузла. Традиційним способом поліпшити адгезійні властивості є додавання до складу герметика спеціальних механічних наповнювачів [8–10]. Слід зауважити, що герметики незалежно від виду, складу, технології нанесення, фізико-механічних та інших властивостей повинні, перш за все, мати високу адгезію до субстрату, тобто до поверхні тієї чи іншої деталі. Саме низький рівень адгезії герметика до металу може обмежувати їх широке застосування у вузлах герметизації. Адгезійна міцність є складною характеристикою, яка відображає не тільки характер взаємодії, але і деформаційні властивості компонентів системи [11]. Щоб створити міцне адгезійне з'єднання визначають опір руйнуванню та закономірності цього процесу.

#### ***Вплив внутрішніх та зовнішніх факторів на забезпечення адгезійної взаємодії герметика із субстратом***

##### *Складові компоненти герметика*

Адгезійна міцність зростає зі збільшенням вмісту полярних функціональних груп у полімері герметика ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONH}$ ) енергія когезії яких складає 25–65 кДж/моль [12]. Герметики на основі аморфних полімерів утворюють більш адгезійноміцні з'єднання, ніж на основі кристалічних. Серед герметиків на основі кристалічних полімерів адгезійна міцність знижується зі зменшенням критичного поверхневого натягу. Найменшу адгезійну міцність мають герметики на основі фторполімерів, поліолефінів тощо, критичний поверхневий натяг яких не перевищує 30 мДж/м<sup>2</sup>. Для підвищення значень поверхневого натягу їх модифікують, змішують з адгезійноактивними олігомерами та мономерами або прищеплюють мономерами та окислюють [13–15].

Пластифікатори, пігменти та наповнювачі по-різному впливають на адгезійну міцність герметиків. У більшості випадків залежність адгезійної міцності від концентрації пластифікатора має екстремальний характер [16]. Збільшення адгезійної міцності – це результат адсорбції пластифікатора на активних центрах твердої поверхні та зміни її природи, а також зниження внутрішніх напружень у герметиках. Велике значення має тип наповнювача та характер його взаємодії із основою герметика. Так, в роботі [17] показано, що частинки активного наповнювача, змінюючи надмолекулярну структуру основи, суттєво зменшують рухливість структурних елементів. Уповільнення релаксаційних процесів в наповнених герметизуючих системах поряд зі

зниженням усадки, призводить до різкого зростання внутрішніх напружень, збільшення модуля пружності та зниженню адгезійної міцності. Наповнення герметика може також призвести до зменшення внутрішніх напружень в результаті зниження міцності взаємодії на межі розділу основа-наповнювач. Незалежно від методу випробування основний вплив на міцність адгезійного з'єднання у більшості випадків чинять властивості герметика, а не підкладка, яка виготовляється з металів, їх сплавів деревини, тощо. Це пов'язано не лише з різноманітністю фізико-хімічних властивостей герметика, але й іншими обставинами. По-перше, в більшості випадків при формуванні адгезійних з'єднань використовуються такі умови, як температура і тиск, при яких суттєво змінюються саме властивості герметика наприклад, текучість. По-друге, температурний інтервал експлуатації та відповідно випробувань герметиків, а також адгезійних з'єднань значно менший, ніж у металів та їх сплавів, а властивості герметиків на основі полімерів в цьому інтервалі більш суттєво залежні від температури. Проте вплив субстрату на значення адгезійної міцності також доволі істотний. За адгезійною активністю метали проявляють себе по-різному. Зазвичай зі збільшенням атомної маси металу міцність адгезійного з'єднання зменшується [18]. Спостерігається також кореляція між зміною мікротвердості, модуля пружності, поверхневої енергії металу та полімеру з одного боку та зміною міцності адгезійного з'єднання з іншого [19].

##### *Мікрорельєф на поверхні субстрату*

Важливим способом направленою регулювання міцності адгезійного з'єднання є створення штучного мікрорельєфу на поверхні субстрату. Збільшуючи шорсткість поверхні можна досягнути кращого розтікання рідкого адгезиву та збільшити площу фактичного контакту адгезиву з субстратом. Для підвищення адгезійної міцності поверхню субстрату можуть піддавати обробці різними способами: хімічним, електрохімічним та хіміко-термічним [20–22]. Мета такого оброблення полягає в очищенні поверхні від жирів, іржі, окалини та інших забруднень, що перешкоджають адгезії, а також в наданні поверхні додаткової шорсткості та її активізації.

##### *Умови формування з'єднання*

Адгезійна міцність з'єднання герметик–підкладка безпосередньо пов'язана і з умовами формування адгезійного з'єднання. Підвищення температури та тривалості формування сприяє адгезії, проте вона може і погіршуватися, якщо тепловий вплив призводить до деструкції поліме-

ру. Якщо на стадії формування адгезійного з'єднання відсутня термічна та окислювальна деструкція макромолекул, то збільшення міцності адгезійного з'єднання визначається в основному зростанням площі адгезійного контакту [11]. Ефективним способом підвищення адгезійної міцності є ультразвукова обробка [11]. Така обробка на стадії формування епоксидних покриттів протягом 10–15 хвилин при частоті 1 МГц підвищує їх адгезійну міцність на 50–60%. Аналогічний ефект спостерігається і у випадках з поліетиленом та полівінілбутиралем. Адгезійна міцність зростає також при формуванні адгезійного з'єднання в магнітному полі. В залежності від типу та режиму обробки (напруженість поля та тривалість обробки) підвищення адгезійної міцності може складати 35–40% (1,5–2,8 рази).

#### *Товщина шару герметика*

Основним конструкційним чинником, що суттєво впливає на міцність адгезійного з'єднання, є товщина шару герметика (адгезиву). Як правило, зі зменшенням товщини шару адгезиву міцність адгезійного з'єднання зростає [23,24]. Це пояснюється масштабним фактором та рівномірністю розподілення внутрішніх напружень у полімері. Серед експлуатаційних факторів найбільш важливим є температура. В залежності від температури випробування герметики на основі полімерів можуть перебувати в чотирьох станах: кристалічному, склоподібному (аморфному), високоеластичному та в'язко-текучому. Характерною властивістю герметиків на основі полімерів є високоеластична деформація. Тому для виявлення особливостей руйнування адгезійного з'єднання перш за все доцільно розглянути умо-

ви, при яких герметик в адгезійному з'єднанні знаходиться в високоеластичному стані. Слід також відмітити, що у більшості випадків слабким місцем адгезійного з'єднання є або герметик, або зона його адгезійного контакту з підложкою. Оскільки при передачі навантаження в зону адгезійного контакту та його розподіленні в цій зоні істотну роль відіграють властивості герметика в об'ємі (об'ємні властивості), то їх зміна (незалежно від характеру атомно-молекулярної взаємодії на межі контакту герметика з підложкою, а також властивостей граничних шарів) призводить до зміни міцності з'єднання. Оскільки умови передачі та розподілення навантаження залежать від методу випробування, то і характер впливу факторів, що змінюють об'ємні властивості полімеру, істотно залежить від методу випробування. Водночас характер впливу факторів, що змінюють властивості з'єднання тільки у зоні адгезійного контакту, практично не залежить від методу випробування. Адгезійне руйнування відбувається у тих випадках, коли адгезив повністю відділяється від субстрату, когезійне – коли руйнування відбувається по об'єму адгезиву або субстрату, та змішане – частково по адгезиву, частково по субстрату (рис. 1).

Проте питання класифікації видів руйнування виявляється доволі складним. Враховуючи вплив субстрату на структуру прилеглого шару адгезиву, останній можна уявити таким, що складається щонайменше з трьох шарів: найтоншого орієнтованого шару на поверхні субстрату, проміжного шару, де вплив силового поля поверхні субстрату виявляється значно ослабленим і, нарешті, основної маси адгезиву, де вплив поверхні

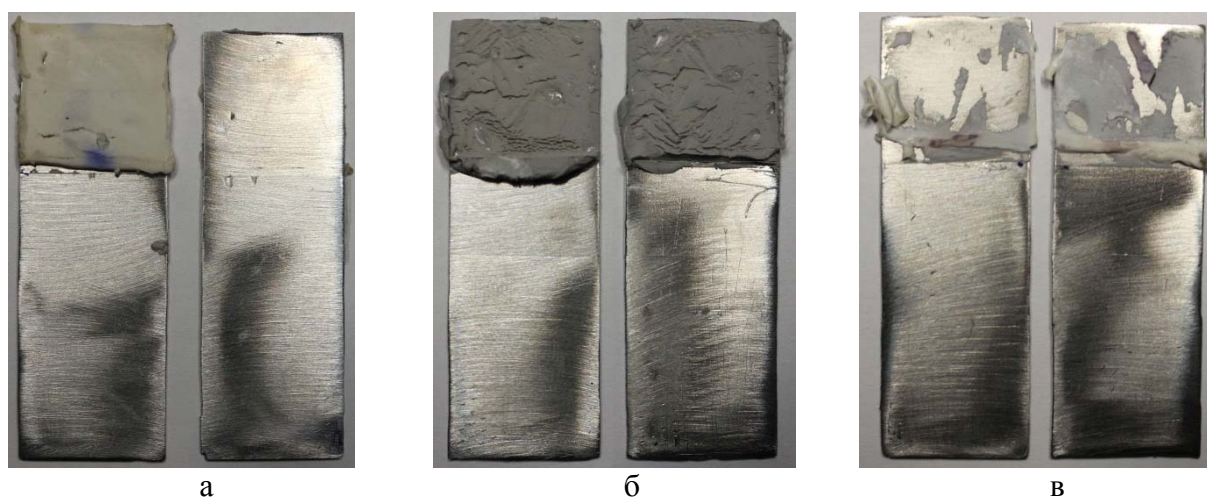


Рис. 1. Поверхні зразків після (а) адгезійного, (б) когезійного та (в) змішаного руйнування їх з'єднання із герметиком



субстрату практично не відчувається. Тому слід мати на увазі, що руйнування адгезійного з'єднання може виникнути на межі орієнтованого та перехідного шарів, або по основній масі адгезиву. Останнім часом багато дослідників висловлювали думку про те, що чистого адгезійного руйнування взагалі не може бути [18]. Той вид руйнування, який зазвичай сприймається як адгезійний, насправді є руйнування вздовж шару адгезиву, що безпосередньо контактує з поверхнею субстрату. У відповідності з цими міркуваннями адгезійним руйнуванням слід вважати таке руйнування, яке відбувається в орієнтованому шарі адгезиву.

Рівень адгезії герметиків до підложок на основі металів та їх сплавів частіше всього визначаються якісним (метод решітчастих надрізів) та кількісними (метод відшарування та зсуву) методами.

Метод решітчастих надрізів (ISO 2409) використовується для первинного визначення рівню адгезії герметиків до субстрату. Сутність методу полягає в нанесенні на герметик перпендикулярних надрізів спеціальним ножом. Виходячи з обраної товщини покриттів герметиків та рекомендацій стандарту, надрізи виконуються з кроком 2 мм. Наступна візуальна оцінка стану герметика здійснюється за чотирибальною шкалою в залежності від площі відшарування: 1 бал – вища оцінка, після одержання решітки герметик не кришиться і не відшаровується, краї надрізів гладкі, 2, 3 і 4 бали – герметик відшаровується відповідно з менш ніж 5, 35 та більш ніж 35% поверхні решітки відповідно. Міцність адгезійного з'єднання герметиків з субстратом при відшаруванні визначається на спеціально розробленій установці, що дозволяє знайти зусилля, яке необхідно прикласти для відшарування герметика у вигляді плівки із заданою шириною від поверхні субстрату при постійній швидкості відшарування (рис. 2). Випробування проводяться на металевих зразках розмірами 50×30 мм з нанесеною стрічкою герметика шириною 10 мм.

Метод визначення міцності адгезійного з'єднання при зсуві полягає у визначенні величини руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразка зусиллями, що намагаються зсунути одну половину зразка відносно іншої (рис. 3).

Межу міцності адгезійного з'єднання при зсуві визначають на розривній машині з точністю вимірювання зусиль до  $\pm 1\%$ . Зразки для визначення межі міцності адгезійного з'єднання при зсуві отримують відповідно з ASTM D3164M. Вони являють собою дві металеві пластини з'єднані з перекриттям за допомогою шару полімерного

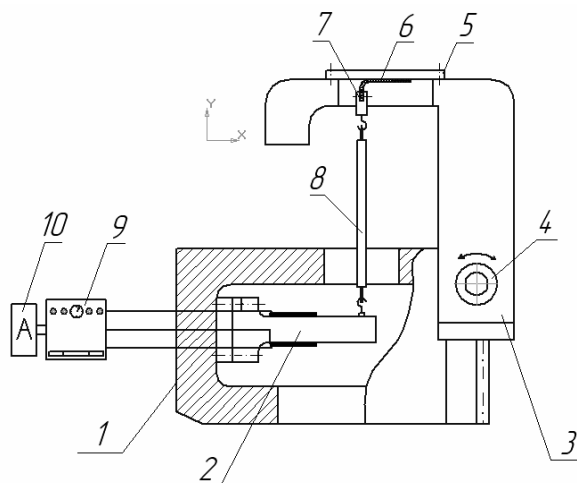


Рис. 2. Схема установки для визначення міцності адгезійного з'єднання при відшаруванні: 1 – станина; 2 – тензометрична балка; 3 – рухома каретка; 4 – рукоятка приводу каретки; 5 – підложка; 6 – досліджуваний герметик; 7 – затискач; 8 – тяга; 9 – тензометричний підсилювач; 10 – реєструючий прилад

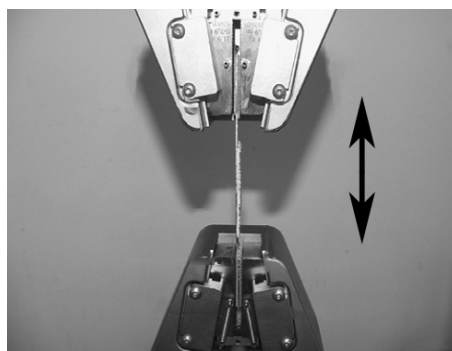


Рис. 3. Визначення міцності адгезійного з'єднання при зсуві

герметика, який відіграє роль проміжного елемента системи субстрат-герметик-субстрат (рис. 4).

#### *Змочування субстрату адгезивом*

Одним із найбільш важливих чинників, який впливає на адгезію, є змочування субстрату адгезивом, що характеризує процес мимовільного зменшення вільної поверхневої енергії системи, що складається з трьох фаз [10]. Як правило, змочування визначають за формою краплі рідини, що знаходиться на поверхні твердого тіла (рис. 5).

Рівновага такої краплі на поверхні твердого тіла (без урахування шорсткості поверхні та дії сили тяжіння) підпорядковується рівнянню Юнга [12]. Слід відмітити, що будь-яка реальна поверхня має певний рельєф, і ця обставина також

визначає кінетику та закономірності розтікання. Поверхня субстрату має значну кількість нерівностей – мікрощілин, заглиблень, пор тощо. У ряді випадків для підвищення адгезії поверхню субстрату спеціально обробляють, в результаті чого її площа збільшується. Шорсткість будь-якої твердої поверхні впливає на змочування [12]. Таким чином, для того щоб посилити взаємодію поверхні металу з герметиком, слід її збільшити. У побуті це можна зробити, надаючи поверхні мікрошорсткість, обробляючи її шліфувальною шкуркою. У промисловості використовують більш

складну, але більш надійну обробку – оксидування і фосфатування поверхні. Утворені мікронерівності збільшують площу фактичного контакту, а отже, і величину силового поля між підложкою та полімерним герметиком.

Змочування поверхні підложки герметиком визначають, оцінюючи поведінку його краплі на сталевому субстраті (рис. 6).

Для визначення крайового кута змочування використовують спеціальну установку, що складається з цифрової камери, штативу та дозуючого елемента, яка дозволяє отримати зображення

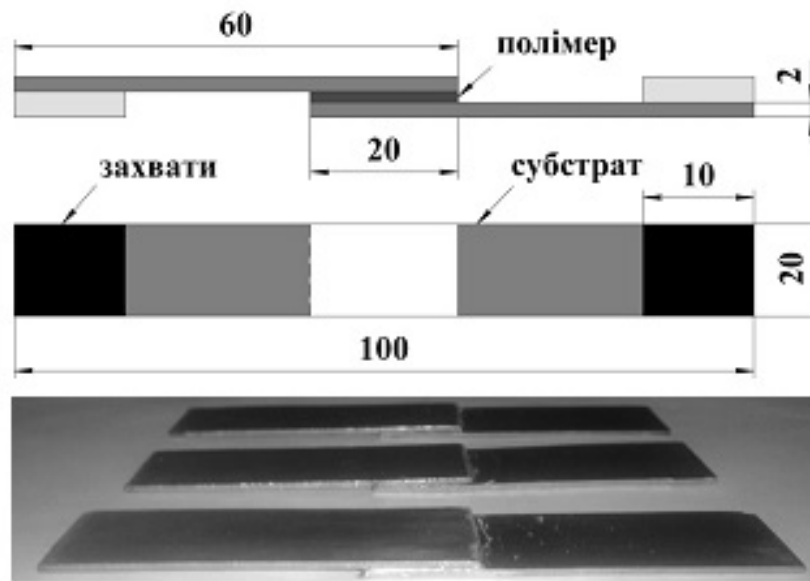


Рис. 4. Зразки для кількісного визначення міцності адгезійного з'єднання при зсуві

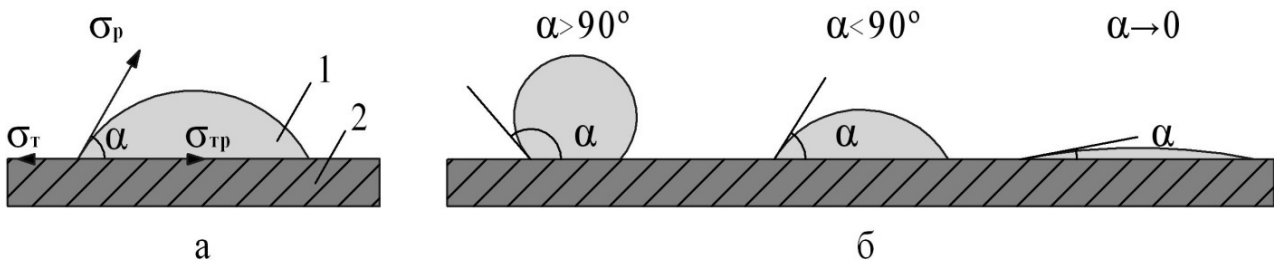


Рис. 5. Крапля рідини (1) на поверхні твердого тіла (2): а – змочування твердого тіла рідиною; б – крайовий кут змочування

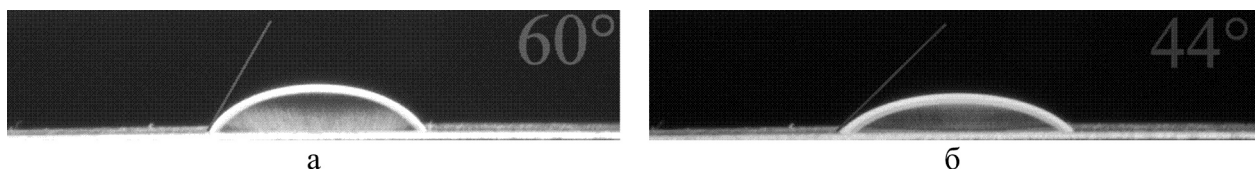


Рис. 6. Значення крайового кута змочування краплі герметика на сталевому субстраті в різний момент часу після її нанесення: а) – 5 с; б) – 300 с

профілю краплі герметика на поверхні субстрату. Штатив забезпечує суміщення оптичної вісі камери з площиною металевого зразка. Дозуючий пристрій забезпечує однакові параметри крапель та умови їх нанесення. На знімку краплі (рис. 6) проводять дотичну в точці перетину контуру краплі з поверхнею зразка. На кожний вид субстрату наносять п'ять крапель та отримують середнє значення 10 замірів кута (з лівого та з правого боку). Стандартне відхилення не повинно перевищувати 3%.

Для отримання більш достовірних результатів дані крайового кута змочування доповнюють результатами вимірювання радіусу розтікання отриманих крапель після їх повного висихання при кімнатній температурі. Величину радіуса визначають, як середнє арифметичне п'яти вимірювань зображення кожної краплі (рис. 7).

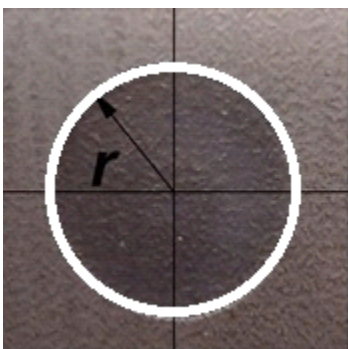


Рис. 7. Крапля герметика

#### *Чистота поверхні субстрату*

На контактну взаємодію герметика з металом суттєво впливає чистота поверхні субстрату. На поверхні металу можуть бути різні забруднення, такі як жири, іржа, окалина, що перешкоджають максимально можливому контакту та утворюють «слабкий граничний шар». Вони роблять поверхню хімічно неоднорідною, яка, відповідно, змочується по-різному. Крім того, попадання забруднень у склад адгезиву може не тільки погіршити змочування поверхні, але і викликати уповільнення його висихання, ослаблення взаємодії з підложкою. Для забезпечення хорошого контакту герметика з поверхнею забруднення повинні бути видалені. Суттєвому покращенню змочування сприяє операція знежирення поверхні перед нанесенням герметика. Вибір засобу для знежирення та способу його застосування залежить від виду забруднень, природи субстрату, необхідного ступеня очищення та вартості [25]. При формуванні контакту полімерного герметика з металом важливе значення мають в'язко-пружні ха-

рактеристики герметика та умови формування (тиск, температура), що безпосередньо на них впливають. Велику увагу приділяють саме реологічним процесам, які відбуваються на границі розподілу адгезив-субстрат і пов'язані із заповненням герметиком мікро-дефектів на поверхні субстрату. Відомо [12], що підвищення температури в момент формування адгезійного контакту зменшує в'язкості адгезиву, чим підвищує рухливість герметика, що забезпечує краще заповнення більшості заглиблень на поверхні металу. Слід зауважити, що контакт адгезиву з металом при формуванні герметиків не може бути абсолютним. Між герметиком та підложкою завжди залишаються незаповнені адгезивом порожнини, раковини та інші дефекти. Висока в'язкість адгезиву, особливості топографії поверхні, недостатньо тривале перебування адгезиву у рухомому стані – кожна з цих причин може призвести до того, що у сформованому адгезійному з'єднанні на границі розподілу залишаться пори та порожнини. В результаті не тільки зменшується фактична площа контакту, але й виникають потенційні осередки руйнування адгезійного зв'язку, оскільки навколо порожнин на границі розподілу відбувається концентрація напружень.

Таким чином, для забезпечення максимальної контактної взаємодії полімерного герметика з металом, необхідно створити чисту поверхню з визначеною мікроструктурою та застосувати адгезив з достатньо низьким значенням в'язкості, що дозволить повністю заповнити рельєф поверхні.

#### *Температура навколишнього середовища*

Найбільш суттєвий вплив на структуру і властивості полімерів та герметиків на їх основі здійснює температура [26,27]. Так, є герметики, які працюють при температурі 300°C і не змінюють свою геометричну форму та не підлягають термічному розкладенню; існують випадки коли підвищення температури впливає на зростання розчинності герметиків або зменшення їх герметичної здатності. Термічна стійкість по відношенню до більшості полімерних матеріалів та виробів з них є параметром, який визначається як мінімальна температура з-поміж двох їх температурних характеристик. Перша визначається як гранична температура, при якій полімери не розм'якшуються та вироби з них не втрачають свою геометричну форму та механічну міцність (у більшості випадків відповідає температурі розм'якшення полімерів). Друга визначається як межева температура, при якій у полімері не відбувається хімічна зміна структури протягом деяко-

го часу у визначеному навколишньому середовищі, яка відображається на його властивостях (визначається, як температура, що відповідає початку активної термічної деструкції полімерів).

Стійкість до дії температури герметиків вимірюють за допомогою методу термогравіметричного аналізу за стандартом ISO-11358. Він полягає у дослідженні фізичних і хімічних перетворень у полімерах, які відбуваються при дії температури та фіксуються за зміною їх ваги. Існують два способи проведення термогравіметричного аналізу: ізотермічний (при постійній температурі) та динамічний (при зміні температури у часі). При дослідженні використовуються зразки вагою від 1 мг до декількох грамів і швидкості нагрівання від 1 до 20°C/хв. Термічною стійкістю герметика вважається температура при якій починається активна втрата його ваги. Ця температура має назву температура початку активної деструкції. Також часто фіксують температуру при якій герметик втрачає 5 та 10% ваги після початку його активної деструкції.

Температуру розм'якшення герметиків за Віка визначають відповідно до ISO 1183-1. Приймають таку температуру при якій стандартний індендер із поперечним сферичним пласким перерізом під дією певного навантаження у досліджуваній зразок на глибину 1 мм. При дослідженні використовуються зразки у формі циліндра чи паралелепіпеда із плоско-паралельними поверхнями, які нагріваються із швидкістю від 5°C/хв. Схема установки для визначення температури розм'якшення герметиків за Віка зображена на рис. 8.

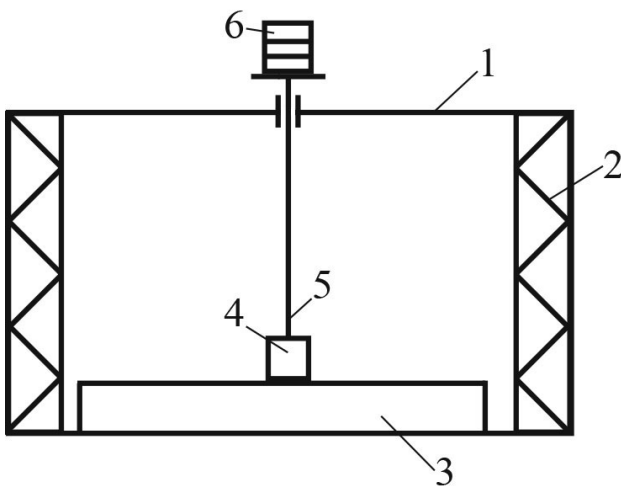


Рис. 8. Схема установки для визначення температури розм'якшення герметизуючих матеріалів за Віка:  
1 – герметичний корпус; 2 – нагрівальний елемент;  
3 – основа; 4 – зразок для досліджень; 5 – індендер;  
6 – навантаження

У процесі експлуатації під впливом навколишнього середовища та середовища, що ущільнюється, герметики можуть змінювати свої властивості. Це пов'язано з хімічними перетвореннями та зміною структури полімерної складової герметиків під комплексною дією різних факторів. Температура навколишнього середовища впливає на інтенсивність протікання інших негативних факторів, а високі показники температури середовища, що ущільнюється можуть привести до зміни структури і навіть до деструкції полімерної складової.

#### *Волога*

Наявність вологи є одним з основних чинників, що впливають на довговічність експлуатації герметиків. Присутність у складі полімерних молекул груп, що схильні до гідролізу, особливо при дії підвищених температур може призвести до протікання деструктивних процесів і, як наслідок, до погіршення властивостей герметика. Особливо це актуально для агресивних середовищ, що ущільнюються (розчини солей, кислот, лугів тощо).

#### *Кисень повітря*

Під впливом кисню повітря деякі полімери схильні до окислення, що приводить до зміни їх структури і, як наслідок, властивостей полімерів, що входять до складу герметиків. До таких полімерів можна віднести поліетилен, полістирол, поліпропілен, поліаміди та інші. Під дією кисню повітря ці полімери з лінійних перетворюються в розгалужені і частково у просторово-сітчасті. Для запобігання процесів окислення у склад полімерів додають антиоксиданти, які зменшують негативний вплив кисню на властивості полімерів. Значний вплив на структурні перетворення полімерів здійснює дія УФ-випромінювання. Це обумовлено тим, що енергія дисоціації зв'язку  $-C-C-$  більшості полімерів складає 350 кДж/моль, у той час, як енергія природних ультрафіолетових променів знаходиться у межах 400–600 кДж/моль [28]. Активатори фотодеструкції при поглинанні УФ-спектра переходять у збуджений триплетний стан, відривають атом водню від молекули полімеру, що ініціює подальший розвиток в полімері процесів деструкції, які протікають по радикальному механізму. У ряді випадків такі реакції відбуваються за участю синглетного кисню. При цьому утворюється полімерний перекис, який надалі ініціює деструкцію полімерного герметика [28]. Це викликає фотодеструкцію, яка призводить до зменшення молекулярної маси полімеру і погіршенню його властивостей та відкриває можливості до біодест-



рукції полімерної складової. Метод нанесення фотоактивуючих шарів на поверхню полімерних виробів є перспективним при умові збереження властивостей міцності і достатньої адгезії покриття. При дії УФ-випромінення на полімерний герметик відбувається поступове зниження відносного подовження при розриві та кристалічності [29].

#### *Мікроорганізми*

Досить значний вплив на герметики здійснюють мікроорганізми. При цьому більшість герметиків на основі полімерів відрізняються високою стійкістю до їх дії. Здатність полімерів розкладатися та засвоюватися мікроорганізмами залежить від ряду структурних характеристик. Найбільш важливими є хімічна природа полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга полімеру (наявність та природа бокових груп), надмолекулярна структура. Природні та синтетичні полімери, які мають у своєму складі зв'язки, що легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до біодеструкції. Присутність замісників у полімерному ланцюзі часто сприяє підвищенню біодеструкції. Остання залежить також від ступеня заміщення ланцюга та довжини її ділянок між функціональними групами, гнучкості макромолекул.

Здатність полімерів до біодеструкції визначається за стандартною методикою, в якій деструкція оцінюється зростанням мікроорганізмів: оцінка 0 – зростання мікроорганізмів відсутнє; 1 – приріст мікроорганізмів менше 10%; 2 – від 10 до 30%; 3 – від 30 до 60%; 4 – від 60 до 100%. Дослідження біодеструкції промислових видів пластмас під дією суміші мікроорганізмів і грибів дало ряд цікавих результатів [30,31]. Більшість пластмас – полістирол, поліетилен, кополімери етилена з вінілацетатом і акрилатами, непластифікований полівінілхлорид – після третьої тижневої витримки отримали оцінки 0 і 1. Виключення склали поліуретани з оцінкою 4 і пластифікований полівінілхлорид з оцінкою 3. Непогано засвоюються мікроорганізмами нерозгалужені парафінові полімери з молекулярною масою менше 450. Розгалуженість полімеру – це важливий фактор, який впливає на біодеструкцію. З підвищенням його ступеню різко погіршуються засвоювання полімеру мікроорганізмами і грибами [31].

Здатність полімерів розкладатися під дією мікроорганізмів різко підвищується при введенні в полімерну композицію біодеградабельних добавок, які легко засвоюються мікроорганізмами і грибами. До таких добавок відносяться карбокси-

метилцелюлоза, різні види крохмалю, маніт, лактоза, казеїн, дріжджі, сечовина й багато інших сполук природного походження.

З метою визначення стійкості герметиків на основі полімерів до дії мікроорганізмів в якості біологічно-активного середовища використовується біогумус, який одержано за технологією вермикультивування. Відомо, що ця технологія дозволяє отримати біологічно-активний гумус в якому знаходяться велике різноманіття мікроорганізмів, які здатні сприяти розкладанню полімерних матеріалів [31]. Виробництво біогумусу за допомогою технології вермикультивування проходить за стадіями [32]: підготовка базового субстрату; внесення у субстрат маточної культури *Eisenia foetida* (червоний каліфорнійський черв'як); біопереробка субстрату культурою *Eisenia foetida*; відокремлення 70% *Eisenia foetida* (червоний каліфорнійський черв'як) від субстрату; одержання біогумусу. Базовий субстрат готується із органічних відходів продуктів сільського господарства, зокрема соняшникового лушпиння (СЛ). Його подрібнюють млином до фракцій частинок 200–500 мкм. В змішувачі дисперговане соняшникове лушпиння зволожується водою до 70–80% у співвідношенні 1:2, яка подається з ємності. Зволожене соняшникове лушпиння підлягає ферментації протягом 12–14 діб (холодний період), 10–11 діб (теплий період) у спеціальних ємностях (пластикові бурти) висотою 50–60 см. З метою поліпшення технологічних умов маса соняшникового лушпиння, що ферментується, перемішується для активації мікробіологічної діяльності, вирівнювання вологості за всім об'ємом, усунення гнильних зон. Базовий субстрат готується у великій кількості, після чого складається в бурти і витрачається за потребою. Після процесу ферментації СЛ відбирають субстрат та вносять в нього маточну культуру *Eisenia foetida*. Якщо усі черв'яки живі та активні, швидко поглиблюються, то субстрат готовий до заселення *Eisenia foetida*. У випадку загибелі черв'яків або їх в'ялості і пасивності, субстрат не відповідає необхідним вимогам і потребує ретельної перевірки. Основні показники субстрату, які необхідні для нормальної життєдіяльності вермікультури визначають на 10–14 добу (залежать від періоду року): вологість 70–80%, температура 15–20°C, рН 6,5–7,5, «біопроба» 50 черв'яків (на поверхню субстрату поміщають кілька десятків черв'яків і, якщо вони швидко поглиблюються в нього, роблять висновок, що субстрат придатний та не вимагає подальшої підготовки).

Ферментований субстрат закладають в



ємності шаром до 30 см. Вермикультуру *Eisenia foetida* рівномірно розподіляють по поверхні щільністю від 10 до 15 тис на м<sup>2</sup>. Після їх поглиблення у субстрат поверхня зволожується до 70–80%. Біоперероблення субстрату вермікультурою здійснюється протягом 45 діб. У біогумус закладають зразки герметиків для дослідження їх біорозкладання. Зразки мають вигляд прямокутних плівок із прямокутним поперечним перерізом 50x10 мм і товщиною 0,5–1 мм. Після експозиції у ґрунті зразки герметиків промивають, проводять їх органолептичний та мікроскопічний аналіз, досліджують міцнісні характеристики (напруження при межі текучості, розтягуванні тощо), далі порівнюють отримані дані із контрольними зразками, роблять висновки за здатності до біологічної деструкції полімерних герметиків.

### **Висновки**

У роботі розглянуті особливості впливу зовнішніх і внутрішніх факторів на забезпечення адгезійної взаємодії полімерного герметика з поверхнею субстрату та визначені основні чинники, що впливають на міцність адгезійного з'єднання. До таких чинників відносяться: склад герметика, властивості штучного мікрорельєфу та чистота поверхні субстрату, умови формування з'єднання, товщина шару герметика у з'єднанні, навколишнє середовище тощо.

Приведені основні якісні (метод решітчастих надрізів) та кількісні (метод відшарування та зсуву) методи визначення рівня адгезії герметиків до підложок на основі металів та їх сплавів. Також наведені основні методи визначення температур експлуатації герметиків та їх стійкості до дії мікроорганізмів.

## **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Polyurethanes for sealants / Dang G.-P., Gu J.-T., Wan Q.-Q., Niu L.-N. // Polyurethanes: preparation, properties, and applications, volume 2: advanced applications. – Washington: ACS Publications, 2003. – P.153-168.
2. Preparation and performance of ceramifiable flame-retardant silicone sealant / Wu X., Wang S., Guo L., Xie W., Zhao B., Liu M., Yin C. // J. Appl. Polym. Sci. – 2024. – Vol.141. – Art. No. e54860.
3. *Kleb- und Dichtstoffe für den Schiffbau im Wandel der Zeit* / Sattler J., Kretschmar M., Brandecker P., Lukas P. // Adhaes. Kleb. Dicht. – 2023. – Vol.67. – P.30-33.
4. *Formulation and processing of conductive polysulfide sealants for automotive and aerospace applications* / Song B., Wu F., Moon K.-S., Wong C.P. // Proc. 2019 IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC). – Las Vegas, 2019. – P.157-162.
5. *Bioadhesives with antimicrobial properties* / Nakipoglu M., Tezcaner A., Contag C.H., Annabi N., Ashammakhi N. // Adv. Mater. – 2023. – Vol.35. – Art. No. e2300840.
6. *A comparative high-resolution physicochemical analysis of commercially available fibrin sealants: impact of sealant osmolality on biological performance* / Reichsollner R., Heher P., Hartmann J., Manhartseder S., Singh R., Gulle H., Slezak P. // J. Biomed. Mater. Res. – 2023. – Vol.111. – No. 4. – P.488-501.
7. *Ebnesaajad S. Adhesives technology handbook*. – New York: William Andrew Inc, 2008. – 364 p.
8. *Fillers on the silica base for polymer composites of constructional purpose* / Kabat O.S., Heti K.V., Kovalenko I.L., Dudka A.M. // J. Chem. Technol. – 2019. – Vol.27. – No. 2. – P.247-254.
9. *Self-healable MnO<sub>2</sub>-cured polysulfide sealant and the effect of fillers on its self-healing ability* / Gao W., Li S., Cao X., Li W., Han B. // J. Appl. Polym. – 2021. – Vol.138. – No. 20. – Art. No. e50428.
10. *Effect of epoxy sealant loaded with modified montmorillonite on the corrosion resistance of Fe-based amorphous metallic coating* / Liu M.M., Hu H.X., Wang Z.B., Wu S.L., Zheng Y.G. // J. Mater. Eng. Perform. – 2023. – Vol.32. – No. 17. – P.7593-7610.
11. *Гарнець В.М., Коваленко В.М. Конструкційне матеріалознавство*. – К.: Либідь, 2007. – 384 с.
12. *Adhesion of polymers* / Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P. // Prog. Polym. Sci. – 2009. – Vol.34. – P.948-968.
13. *Preparation and mechanical properties of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing liquid polysulfide* / Wang X., Mu X., Wang H., Liao, S., Yang H. // J. Adhesion. – 2020. – Vol.97. – No. 11. – P.985-1003.
14. *Influence of plasticizers basing on renewable sources on the deformation and fracture behaviour of elastomers* / Rahman M.M., Osswald K., Langer B., Reincke K. // Fatigue crack growth in rubber materials. Advances in polymer science. – 2020. – Vol.286. – P.331-346.
15. *Evaluation of multimode adhesion promoters with functional monomers without and with silica-coating for resin composite repair* / Karabekiroglu K.N., Al-Haj H.N., Ozcan M. // J. Adhesion Sci. Technol. – 2022. – Vol.37. – No. 8. – P.1485-1500.
16. *Pocius AV. Adhesion and adhesives technology*. – Munich: Carl Hanser Verlag, 2012. – 370 p.
17. *Determining the influence of the filler on the properties of structural thermal-resistant polymeric materials based on phenylone C1* / Kabat O., Makarenko D., Derkach O., Muranov Y. // East. Eur. J. Enterprise Technol. – 2021. – Vol.5. – P.24-29.
18. *Gallini J. Polyamides, aromatic* // Encyclopedia of polymer science and technology. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 558 p.

19. *High-performance aromatic polyamides* / Garcia J.M., Garcia F.C., Serna F., de la Pena J.L. // *Prog. Polym. Sci.* – 2010. – Vol.35. – P.623-686.

20. *Ronald V.J.* Manufacturing Kevlar panels by thermocuring process. – Bogota: Los Andes University, 2007. – 233 p.

21. *Comyn J., De Buyl F., Comyn T.P.* Diffusion of adhesion promoting and crosslinking additives in an uncured silicone sealant // *Int. J. Adhes. Adhes.* – 2003. – Vol.23. – No. 6. – P.495-497.

22. *Hsu H.-M., Chang C.-J., Liu J.-K.* Effects of various acid-silane surface treatments on bond strength of metal brackets to porcelain crowns // *J. Med. Biol. Eng.* – 2015. – Vol.35. – P.375-380.

23. *Petrie E.M.* Handbook of adhesives and sealants. – New York: MacGraw-Hill Companies, 2000. – 880 p.

24. *Cognard P.* Adhesives and sealants. Basic concepts and high tech bonding. Handbook of adhesives and sealants. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 492 p.

25. *Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів* / Хільчевський В.В., Кондратюк С.С., Степаненко В.О., Лопатько К.Г. – К: Либідь, 2002. – 327 с.

26. *Practice of using parts made of the heat-resistant polymer composites in the chemical industry and agricultural engineering* / Kabat O.S., Kobets A.S., Derkach O.D., Makarenko D.O., Hnatko O.M. // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* – 2024. – Vol.19. – No. 1. – P.40-47.

27. *Kabat O.S., Naumenko O.O., Heti K.V.* Optimization of parameters of polylactide processing on a 3D printer // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2023. – No. 5. – P.29-35.

28. *Ситар В.І., Бурмістр М.В., Кабат О.С.* Промислова екологія при виробництві та переробці полімерних матеріалів. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 2011. – 161 с.

29. *New UV/heat dual-curable sealant containing acrylate-epoxy hybrid resin for highly adhesive liquid crystal device* / Cho C.H., Son I., Yoo J.Y., Kim J.H., Lee B., Moon G., Lee E., Lee J.H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2019. – Vol.678. – No. 1. – P.84-90.

30. *Створення біодеградуючих композиційних матеріалів на основі полівінілового спирту* / Ситар В.І., Сухий К.М., Мітіна Н.Б., Гармаш С.М., Лисиченко Б.О. // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2020. – № 1. – С.86-91.

31. *Research into biodegradation of linear copolyurethane blocks filled by stroke in the process of vermicultivation* / Sytar V.I., Anisimov V.M., Mitina N.B., Garmash S.M. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – No. 6. – P.133-138.

32. *Mitina N.B., Zubareva I.M., Odina A.D.* Study on modified sunflower husk fermentation process for vermicultivation // *Food Environ. Saf.* – 2016. – Vol.2. – No. 15. – P.175-179.

## THE INFLUENCE OF EXTERNAL AND INTERNAL FACTORS ON ENSURING ADHESIVE INTERACTION OF A POLYMERIC SEALANT WITH A SUBSTRATE SURFACE (A REVIEW)

*N.B. Mitina<sup>a</sup>, A.V. Klymenko<sup>b</sup>, O.S. Kabat<sup>a</sup>, V.I. Sytar<sup>a,\*</sup>*

<sup>a</sup> *Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine*

<sup>b</sup> *Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine*

\* *e-mail: v.sytar@ua.fm*

This paper analyzes literature data on the influence of various factors affecting the strength and durability of adhesive bonds, as well as presents a characterization of the methods described in the literature for conducting relevant studies. It is shown that one of the main characteristics of adhesive joints is the interaction at the interface between the substrate and the adhesive. The adhesive capability of a sealant largely depends on the structure of the polymer component, as well as the presence of components in the sealant that enhance this property. The structure and condition of the substrate surface significantly affect the nature of the interaction between the adhesive and the substrate. Various methods are used to determine the strength of the adhesive bond, differing in the type of applied loads and the nature of the surface fracture. An important indicator is the determination of the wetting angle of the substrate by the sealant, which characterizes the surface energy. The durability of adhesive bonds is significantly influenced by environmental factors as well as operational conditions. Moisture, atmospheric oxygen, ultraviolet radiation, and microorganisms have a particularly strong effect on the properties of polymeric sealants.

**Keywords:** adhesion; polymer; sealant; substrate; biodegradation; environmental factors.

## REFERENCES

1. Dang GP, Gu JT, Wan QQ, Niu LN. Polyurethanes for sealants. In: Gupta RK, editor. *Polyurethanes: preparation, properties, and applications, volume 2: advanced applications*. Washington: ACS Publications; 2003. p. 153-168. doi: 10.1021/bk-2023-1453.ch009.

2. Wu X, Wang S, Guo L, Xie W, Zhao B, Liu M, et al. Preparation and performance of ceramifiable flame-retardant silicone sealant. *J Appl Polym Sci.* 2024; 141: e54860. doi: 10.1002/app.54860.

3. Sattler J, Kretschmar M, Brandecker P, Lukas P. Kleb- und Dichtstoffe für den Schiffbau im Wandel der Zeit. *Adhaes Kleb Dicht.* 2023; 67: 30-33. (in German). doi: 10.1007/s35145-023-1245-7.

4. Song B, Wu F, Moon KS, Wong CP. Formulation and processing of conductive polysulfide sealants for automotive and aerospace applications. *Proc 2019 IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*; Las Vegas, NV, USA; 2019. p. 157-162. doi: 10.1109/ECTC.2019.00031.

5. Nakipoglu M, Tezcaner A, Contag CH, Annabi N, Ashammakhi N. Bioadhesives with antimicrobial properties. *Adv Mater.* 2023; 35: e2300840. doi: 10.1002/adma.202300840.

6. Reichsollner R, Heher P, Hartmann J, Manhartseder S, Singh R, Gulle H, et al. A comparative high-resolution physicochemical analysis of commercially available fibrin sealants: impact of sealant osmolality on biological performance. *J Biomed Mater Res.* 2023; 111: 488-501. doi: 10.1002/jbm.a.37466.

Надійшла до редакції 21.06.2024

7. Ebnasajjad S. *Adhesives technology handbook*. New York: William Andrew Inc, 2008. 364 p.
8. Kabat OS, Heti KV, Kovalenko IL, Dudka AM. Fillers on the silica base for polymer composites of constructional purpose. *J Chem Technol*. 2019; 27(2); 247-254. doi: 10.15421/081925.
9. Gao W, Li S, Cao X, Li W, Han B. Self-healable MnO<sub>2</sub>-cured polysulfide sealant and the effect of fillers on its self-healing ability. *J Appl Polym*. 2021; 138(20): e50428. doi: 10.1002/app.50428.
10. Liu MM, Hu HX, Wang ZB, Wu SL, Zheng YG. Effect of epoxy sealant loaded with modified montmorillonite on the corrosion resistance of Fe-based amorphous metallic coating. *J Mater Eng Perform*. 2023; 32: 7593-7610. doi: 10.1007/s11665-022-07669-5.
11. Garnets VM, Kovalenko VM. *Konstruktivna materialoznavstvo* [Structural materials science]. Kyiv: Lybid'; 2007. 384 p. (in Ukrainian).
12. Awaja F, Gilbert M, Kelly G, Fox B, Pigram PJ. Adhesion of polymers. *Prog Polym Sci*. 2009; 34: 948-968. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007.
13. Wang X, Mu X, Wang H, Liao S, Yang H. Preparation and mechanical properties of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing liquid polysulfide. *J Adhesion*. 2020; 97: 985-1003. doi: 10.1080/00218464.2020.1723553.
14. Rahman MM, Osswald K, Langer B, Reincke K. Influence of plasticizers basing on renewable sources on the deformation and fracture behaviour of elastomers. In: Heinrich G, Kipscholl R, Stocck R, editors. *Fatigue crack growth in rubber materials. Advances in polymer science, vol 286*. 2020. p. 331-346. doi: 10.1007/12\_2020\_77.
15. Karabekiroglu KN, Al-Haj Husain N, Ozcan M. Evaluation of multimode adhesion promoters with functional monomers without and with silica-coating for resin composite repair. *J Adhesion Sci Technol*. 2022; 37(8): 1485-1500. doi: 10.1080/01694243.2022.2080424.
16. Pocius AV. *Adhesion and adhesives technology*. Munich: Carl Hanser Verlag; 2012. 370 p.
17. Kabat O, Makarenko D, Derkach O, Muranov Y. Determining the influence of the filler on the properties of structural thermal-resistant polymeric materials based on phenylone C1. *East Eur J Enterprise Technol*. 2021; 5: 24-29. doi: 10.15587/1729-4061.2021.243100.
18. Gallini J. Polyamides, aromatic. In: *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: John Wiley & Sons; 2001. doi: 10.1002/0471440264.pst249.
19. Garcia JM, Garcia FC, Serna F, de la Pena JL. High-performance aromatic polyamides. *Prog Polym Sci*. 2010; 35: 623-686. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.002.
20. Ronald VJ. *Manufacturing Kevlar panels by thermo-curing process*. Bogota: Los Andes University; 2007. 233 p.
21. Comyn J, De Buyl F, Comyn TP. Diffusion of adhesion promoting and crosslinking additives in an uncured silicone sealant. *Int J Adhes Adhes*. 2003; 23: 495-497. doi: 10.1016/S0143-7496(03)00091-5.
22. Hsu HM, Chang CJ, Liu JK. Effects of various acid-silane surface treatments on bond strength of metal brackets to porcelain crowns. *J Med Biol Eng*. 2015; 35: 375-380. doi: 10.1007/s40846-015-0045-4.
23. Petrie EM. *Handbook of adhesives and sealants*. New York: MacGraw-Hill Companies; 2000. 880 p.
24. Cognard P. *Adhesives and sealants. Basic concepts and high tech bonding. Handbook of adhesives and sealants*. Amsterdam: Elsevier; 2005. 492 p.
25. Hilchevskiy VV, Kondratyuk SE, Stepanenko VO, Lopatko KG. *Materialoznavstvo i tekhnologiya konstruktivnykh materialiv* [Materials science and technology of structural materials]. Kyiv: Lybid'; 2002. 327 p. (in Ukrainian).
26. Kabat OS, Kobets AS, Derkach OD, Makarenko DO, Hnatko OM. Practice of using parts made of the heat-resistant polymer composites in the chemical industry and agricultural engineering. *ARPJ Eng Appl Sci*. 2024; 19(1): 40-47. doi: 10.59018/012415.
27. Kabat OS, Naumenko OO, Heti KV. Optimization of parameters of polylactide processing on a 3D printer. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (5): 29-35. doi: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-29-35.
28. Sitar VI, Burmistr MV, Kabat OS. *Promyslova ekologiya pry vyrobnystvi ta pererobtsi polimernykh materialiv* [Industrial ecology in the production and processing of polymeric materials]. Dnipropetrovsk: DVNZ UDKhTU; 2011. 161 p. (in Ukrainian).
29. Cho CH, Son I, Yoo JY, Kim JH, Lee B, Moon G, et al. New UV/heat dual-curable sealant containing acrylate-epoxy hybrid resin for highly adhesive liquid crystal device. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2019; 678(1): 84-90. doi: 10.1080/15421406.2019.1597533.
30. Sytar VI, Sukhyy KM, Mitina NB, Garmash SM, Lisichenko BO. Stvorennya biodegraduyuchykh kompozytsiinykh materialiv na osnovi polivinylovogo spyrtu [The preparation of biodegradable composite materials based on polyvinyl alcohol]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020; (1): 86-91. doi: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-86-91.
31. Sitar VI, Anisimov VM, Mitina NB, Garmash SM. Research into biodegradation of linear copolyurethane blocks filled by stroke in the process of vermicultivation. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (6): 133-138. doi: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-133-138.
32. Mitina NB, Zubareva IM, Odina AD. Study on modified sunflower husk fermentation process for vermicultivation. *Food Environ Saf*. 2016; 2(15): 175-179.