

АДГЕЗИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА К МЕТАЛЛАМ

А. Я. Королев, В. И. Бек, Н. А. Гришин

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) широко известен как материал, обладающий исключительно низкой адгезией к другим средам. Распространенные в технике синтетические клеи на основе полимеров, содержащих активные функциональные группы, непригодны для склеивания фторопласта-4 вследствие плохого прилипания. Прочное склеивание этого полимера с металлами, керамикой, стеклом и другими материалами было достигнуто только после предварительной химической обработки, приводящей к прививке на его поверхности адгезионноактивных функциональных групп [1—3].

Однако представление о низкой адгезионной способности фторопласта при ближайшем рассмотрении не является универсальным. Оно действительно лишь для систем, в которых этот полимер выступает в качестве твердого субстрата неполярной природы, склеиваемого не смачивающим его жидким адгезивом. В обратном же случае, когда твердый материал с высокой поверхностной энергией, например, металл или кварц, склеивается самим фторопластом, нагретым выше точки плавления его кристаллов, можно ожидать удовлетворительного смачивания субстрата клеем и высокой адгезии между ними. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение.

В настоящем сообщении рассматриваются результаты проведенного исследования по склеиванию металлов фторопластом. Склеивание проводилось расплавами полимера с последующим охлаждением полученных соединений.

Процесс склеивания заключался в нагревании под давлением образцов, состоящих из двух металлических частей с прослойкой из фторопласта, и выдержке их в этих условиях в течение определенного времени. Металлические образцы перед склеиванием подвергали тщательному обезжириванию.

Для характеристики адгезии фторопласта к металлам проводили определения прочности клеевых соединений при расслаивании, неравномерном отрыве, сдвиге и нормальном отрыве.

Приведенные в работе экспериментальные данные по прочности соединений представляют средние величины из 4—5 параллельных определений.

Прочность соединений металла с фторопластом при расслаивании. В этой серии опытов в качестве адгезива при склеивании фольги из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т использовали неориентированную пленку фторопласта толщиной 0,2 мм. Образцы фольги толщиной 0,1 мм имели размер 15 × 100 мм. Процесс склеивания проводили в приспособлении с контактным нагревом образца (рис. 1). Нагревание осуществляли электрообогревателем, состоящим из нихромовой ленты. Обогреватель позволял производить быстрый подъем температуры до заданного уровня. Температуру образца контролировали термомпарой, спай которой помещался между пленкой фторопласта и склеиваемым образцом. Давление при склеивании создавали при помощи пресса, между плит которого помещалось приспособление. Давление измеряли гидравлическим динамометром. С целью выбора оптимальных условий склеивания было изучено влияние температуры и длительности нагрева и удельного давления на прочность получаемых клеевых соединений. Склеивание вели при температурах от 380

до 460° *. Удельное давление на склеиваемый образец в процессе склейки варьировали в пределах от 2 до 300 кг/см^2 , а длительность нагревания от 5 до 40 мин. Испытание прочности проводили после охлаждения образцов до комнатной температуры при постоянной скорости расслаивания, равной $1,4 \text{ мм/сек}$.

Длительность нагревания при склеивании по-разному влияет на прочность клеевых соединений в зависимости от температуры склеивания

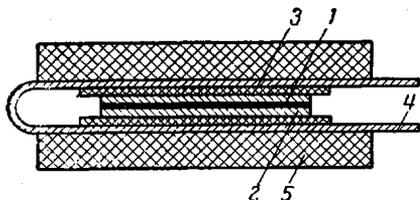


Рис. 1. Приспособление для контактного нагревания соединяемого образца из стали и фторопласта:

1 — пленка фторопласта; 2 — фольга из нержавеющей стали; 3 — слюда; 4 — нагревательный элемент; 5 — асбошифер

(рис. 2). В этих опытах склеивание производили при удельном давлении 25 кг/см^2 . При температурах от 380 до 420° увеличение времени нагревания в пределах 5—40 мин. приводит к непрерывному возрастанию прочности склейки. При 440° с увеличением продолжительности нагревания прочность вначале возрастает, а затем, достигнув максимального значения, снижается. В условиях склеивания при 460° прочность соединений со временем непрерывно уменьшается.

Возрастание адгезии с увеличением времени склеивания в условиях температур 380 — 420° связано с тем, что процесс заполнения неровностей и дефектов поверхности склеиваемого металла фторопластом с образованием удовлетворительного контакта по всей площади склеивания является достаточно длительным. Это обусловлено весьма высокой вязкостью данного термопластичного полимера при указанных температурах.

Из всех исследованных температур наиболее слабое склеивание происходит при 380 и 400° . При испытании образцов, склеенных при этих температурах, наблюдается преимущественно адгезионный тип разрушения по границе металл — полимер.

При 420° происходит гораздо более прочное склеивание нержавеющей стали фторопластом. Высокие значения адгезии были получены и при 440° . Однако при этой температуре увеличение продолжительности процесса склеивания свыше 20 мин. приводит уже к падению прочности клеевых соединений. Еще большее снижение прочности наблюдается с увеличением длительности склеивания при 460° .

Уменьшение прочности образцов, полученных при 440 и 460° и высоких продолжительностях склеивания, объясняется развитием процессов деструкции и деполимеризации в политетрафторэтилене с образованием газообразных продуктов распада, ослабляющих адгезионную связь между металлом и полимером. Как указывается в литературе [4], эти процессы с измеримой скоростью начинают развиваться при температурах, превышающих 415° .

Зависимость прочности клеевых соединений от температуры склеивания показана на рис. 3. В этих опытах склеивание производили при удельном давлении 25 кг/см^2 в течение 20 мин. Кривая прочности клеевых соединений в области 380 — 400° незначительно поднимается с температурой. При дальнейшем повышении температуры прочность вначале резко увеличивается, а затем падает. Максимальные значения прочности 1000 — 1500 Г/см наблюдаются в области температур 420 — 430° . Интересно отметить, что на отдельных образцах, склеенных при 420° , были достигнуты сопротивления расслаиванию, равные 3500 Г/см .

* Ввиду возможности частичного протекания процессов деструкции и деполимеризации политетрафторэтилена при указанных температурах, с выделением токсичных газообразных продуктов [4], все опыты с нагреванием этого полимера проводили при работающей приточно-вытяжной вентиляции.

Кривая прочности в зависимости от удельного давления, при котором проводилось склеивание, также имеет максимум (рис. 4). Этот максимум расположен в области давлений 20—30 кГ/см^2 . При этом наблюдается смешанный характер разрыва образцов по границе полимер — металл и частично по фторопласту.

С понижением давления ниже 20 кГ/см^2 прочность соединений резко снижается. Малая прочность образцов связана с тем, что в этих условиях

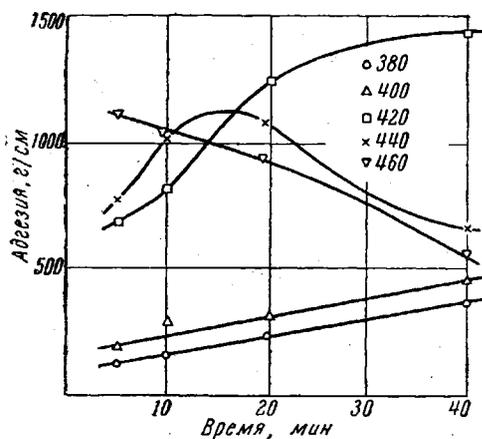


Рис. 2

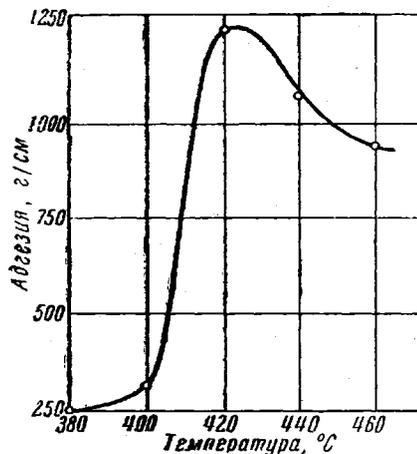


Рис. 3

Рис. 2. Влияние продолжительности склеивания нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т фторопластом при разных температурах на прочность полученных клеевых соединений при расслаивании

Рис. 3. Влияние температуры склеивания нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т фторопластом на прочность полученных клеевых соединений при расслаивании

не образуется удовлетворительного контакта по всей площади склеивания. Данное заключение подтверждается чисто адгезионным характером разрыва склеенных образцов.

При 420° и давлениях 100 и 300 кГ/см^2 ; благодаря развитию процессов течения происходит ориентация макромолекул политетрафторэтилена в плоскости склеивания с возникновением анизотропных свойств в материале. Вследствие этого прочность фторопласта в направлении, перпендикулярном плоскости склеивания, уменьшается и разрушение соединений происходит преимущественно по полимеру при сравнительно невысоких нагрузках.

Полученные данные по прочности соединений на расслаивание позволили установить оптимальный режим склеивания нержавеющей стали фторопластом, который заключается в прогреве заготовленных образцов при температуре 420—430° в течение 20—30 мин. при удельном давлении 20—30 кГ/см^2 .

Прочность соединений фторопласта с металлом при неравномерном отрыве. Клеевое соединение для испытания на неравномерный отрыв, характеризующее эластические свойства его, представляло собой образец из двух металлических частей. В процессе испытаний одна из этих частей, изготовленная из тонкого листового материала, жестко закреплялась по концам в разрывной машине, а другая, массивная, отрывалась под действием усилия, направленного перпендикулярно к плоскости склеивания. При заданных условиях испытаний и стандартных размерах образца степень неравномерности распределения напряжений, возникающих в клеевом соединении, зависит от характеристик упругости и пластичности склеиваемого материала и клея.

Тонкая полоса металла имела размеры 1 × 30 × 280 мм, а массивная пластина — 10 × 25 × 40 мм. Площадь склеивания составляла 7,5 см^2 . Расстояние между зажимами для жесткого закрепления концов полосы из тонкого листового металла составляло 200 мм. Скорость перемещения нагружающего зажима в процессе испытаний рав-

нялась 10 мм/мин. Прочность клеевых соединений при неравномерном отрыве характеризовали погонным отрывающим усилием и выражали в кг/см.

Склеивание металлических образцов с прослойкой из фторопласта производили в термостате при температуре 430° в течение часа при давлении 20 кг/см².

Примененный метод склеивания стали позволяет достигнуть при 20° прочности клеевых соединений при неравномерном отрыве, равной 100 кг/см (табл. 1).

При применении пленок фторопласта разной толщины наиболее высокая прочность склеивания в условиях испытаний при 20° наблюдается на

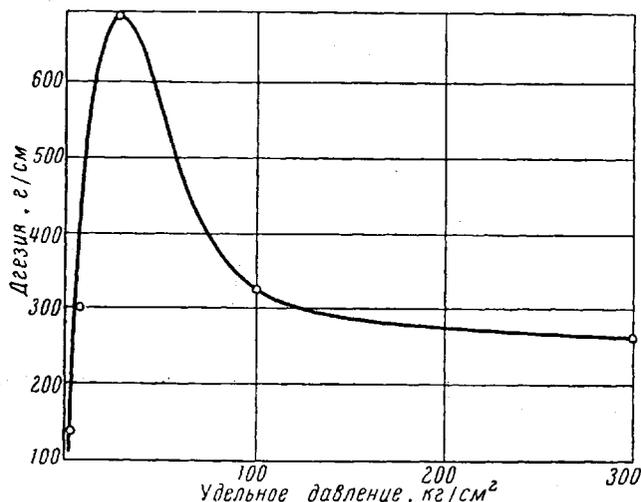


Рис. 4. Влияние удельного давления при склеивании нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т фторопластом на прочность клеевых соединений при расклеивании

пленке 0,1 мм. С увеличением толщины до 1,0 мм прочность снижается. Испытания при повышенной температуре (275°) показали, что наиболее высокая прочность наблюдается при толщине пленки фторопласта 0,5 мм.

Таблица 1

Прочность образцов стали 30ХГСА, склеенных фторопластом, при неравномерном отрыве в зависимости от толщины клеевой прослойки и температуры испытаний

Толщина пленки фторопласта-4, мм	Предел прочности при неравномерном отрыве, кг/см		Характер разрушения клеевого соединения
	20°	275°	
0,1	100	7	Когезионный разрыв по фторопласту То же
0,5*	73	12	
1,0	28	3	Смешанный разрыв

* Для склеивания использовали пять слоев пленки фторопласта толщиной 0,1 мм.

При испытании образцов, склеенных фторопластом, толщиной 0,1 и 0,5 мм происходит преимущественно когезионный разрыв по клею. Применение же пленки толщиной 1,0 мм приводит к смешанному разрыву склеенных образцов.

Таким образом, склеивание стали фторопластом позволяет получать клеевые соединения с исключительно высокой прочностью при неравномерном отрыве.

Прочность соединений фторопласта с металлом при сдвиге и отрыве. Склеивание образцов для испытания на сдвиг производили в термостате при 430° в течение 30 мин. и давлении 13 и 20 кг/см². Образцы испытывали при 20, 200 и 275°.

Сталь марки 30ХГСА склеивается фторопластом толщиной 0,1 мм приблизительно в 2 раза прочнее, чем сталь марки 1Х18Н9Т (табл. 2).

Таблица 2

Прочность стальных образцов, склеенных фторопластом, на сдвиг в зависимости от условий склеивания и температуры испытаний

Металл	Толщина пленки фторопласта-4, мм	Удельное давление, кг/см ²	Предел прочности при сдвиге, кг/см ²		
			20°	200°	275°
Сталь 1Х18Н9Т	0,1	13	60	—	—
» »	0,1	20	75	14	13
Сталь 30ХГСА	0,1	13	122	—	—
То же	0,1	20	130	28	27
» »	0,5*	20	90	—	—
» »	1,0	20	66	—	—

* Для склеивания использовали пять слоев пленки фторопласта-4 толщиной 0,1 мм.

Прочность соединений из стали 30ХГСА при 20° достигает 125—130 кг/см². При 200—275° прочность соединений составляет 27—28 кг/см². Несколько меньшую прочность при повышенных температурах показывают соединения из стали марки 1Х18Н9Т. Повышение удельного давления при склеивании от 13 до 20 кг/см² увеличивает прочность незначительно. При испытании на сдвиг наблюдается преимущественно когезионный разрыв соединений по фторопласту.

Причин наблюдаемого понижения прочности соединений при сдвиге и неравномерном отрыве с увеличением толщины клеевой прослойки от 0,1 до 1,0 мм может быть несколько. Наиболее важной из них, по-видимому, является значительное различие коэффициентов линейного расширения металла и фторопласта, вследствие чего при охлаждении соединений в них возникают внутренние тангенциальные напряжения, отрицательно сказывающиеся на прочности. Эти напряжения возрастают с увеличением толщины пленки фторопласта.

Склеивание образцов для испытания на равномерный отрыв производили при том же тепловом режиме, как и в опытах на сдвиг, и давлении 10 кг/см². Толщина пленки фторопласта равнялась 0,1—0,2 мм. Образцы представляли две стальные половинки цилиндрической формы (грибки). Результаты исследования показали, что прочность на отрыв для стали марки У-8 составляет 130—145 кг/см². При разрушении образцов наблюдался смешанный характер разрыва по клеевому слою и по границе сталь—фторопласт. На участках с адгезионным разрывом на поверхности металла образовалась окисная пленка, возникшая в процессе нагревания металла до температуры 430° в непосредственном контакте с фторопластом. Когезионный разрыв по фторопласту составлял приблизительно половину площади склеивания.

Результаты исследования прочности образцов на расслаивание, неравномерный отрыв, сдвиг и равномерный отрыв показывают, что при склеивании стальных образцов фторопластом удается получить достаточно высокие значения прочности соединений.

Обсуждение результатов

На границе раздела металл—фторопласт адгезия в клеевых соединениях существенным образом должна зависеть от того, какая из этих двух фаз является твердым склеиваемым субстратом и какая адгезивом. При склеивании стали или других высокоплавких металлов расплавом фторопласта, нагретым выше точки плавления кристаллитов, можно было ожидать удовлетворительного смачивания поверхности субстрата и растекания * адгезива, так как свободная поверхностная энергия металлов значительно превышает свободную поверхностную энергию фторопласта [5—7]. Смачиваемость же является важным условием прочного склеивания [8], так как она способствует удалению с твердой поверхности адсорбированных газов и других веществ и образованию истинного контакта между молекулами и атомами адгезива и субстрата, при котором может беспрепятственно проявиться действие адгезионных сил физической и химической природы.

Иная картина должна наблюдаться в системе, в которой твердым субстратом являлся бы фторопласт, а жидким «адгезивом» — расплавленный металл. Подобное соединение можно осуществить, используя сравнительно легкоплавкие металлы и сплавы. В этом случае смачивание твердой поверхности полностью исключается из-за высокого значения поверхностного натяжения жидкого адгезива и низкой свободной поверхностной энергии субстрата. Вследствие этого адгезия в рассматриваемой системе после застывания металла должна быть весьма низкой. Данные соображения легли в основу опытов по склеиванию металлов фторопластом. Проведенные эксперименты подтвердили высокую прочность соединений металлов, склеенных расплавами фторопласта. Интересно было экспериментально проверить также и склеиваемость фторопласта расплавами металлов.

В проведенных нами опытах в качестве «клея» для склеивания фторопласта использовали олово и сплав Вуда, температура плавления которых равна 231,9 и 60,5° соответственно. Склеивание проводили следующим образом. Пленка фторопласта помещалась на металлическую плоскую плиту, отрегулированную в горизонтальном положении с помощью трех установочных винтов, и на нее выливалась порция расплавленного металла. Расплав приводился в контакт с фторопластом при температуре, превышающей точку плавления данного металла на 10—20°. Оба металла в расплавленном состоянии действительно не смачивали поверхность фторопласта. Это связано с высоким значением поверхностного натяжения олова и сплава Вуда. Для олова эта величина вблизи температуры плавления равна 615 эрг/см², сплава Вуда около 450 эрг/см² [6]. Поверхностная же энергия фторопласта едва ли может превышать величину в 20—25 эрг/см². После кристаллизации расплава в контакте с поверхностью фторопласта и охлаждения системы до комнатной температуры было установлено, что адгезия здесь настолько мала, что обе фазы разделяются друг от друга по границе раздела без заметного усилия.

Таким образом, представление об очень низкой адгезионной способности фторопласта является правильным лишь для систем, в которых он выступает в качестве твердого субстрата, склеиваемого жидким адгезивом со сравнительно высоким поверхностным натяжением (синтетические клеи полярной природы, расплавленные металлы и др.). В обратном же случае, когда твердый субстрат с высокой поверхностной энергией, например сталь, склеивается расплавленным фторопластом, прочность соединений оказывается значительной. Отсюда можно сделать заключение, что при помощи фторопласта можно склеивать не только металлы, но и другие твердые материалы, обладающие сравнительно высокой свободной

* Хотя при 420—430° фторопласт и не представляет собой низковязкую жидкость, однако, под действием давления на склеиваемый образец в полимере в значительной степени развиваются процессы течения.

поверхностной энергией (керамика, кварц и т. д.). Склеивание этих неметаллических материалов фторопластом также позволило получить прочные клеевые соединения.

При склеивании фторопластом наряду с силами физической природы в адгезии определенную роль может играть, по-видимому, и химическое взаимодействие макромолекул клея с металлом. Это взаимодействие, абсолютно исключенное при комнатной температуре, становится вероятным в условиях нагрева стали в непосредственном контакте с фторопластом при 420—430°. Химическая реакция может заключаться в отрыве части атомов фтора от макромолекул политетрафторэтилена в поверхностном слое с последующим образованием фторидов металлов и ковалентных связей металл—полимер. Последние представляют, скорее всего, металлорганические связи. При этом поливалентные металлы, присутствующие в изученных в настоящей работе легированных сталях, должны образовывать смешанные металлорганические соединения и смешанные фториды, в которых атом металла на поверхности связан, с одной стороны, с кристаллической решеткой металла и, с другой, с макромолекулами клея или со фтором. Прививка полимера к кристаллической решетке металла не исключается и в случае металла, имеющего на поверхности тонкие окисные пленки. Однако здесь прививка будет осуществляться уже за счет не металлоорганической, а, вероятно, алкоголятной связи.

Соединения из нержавеющей стали, склеенные фторопластом, хотя и имеют не очень высокую прочность, представляют большой интерес благодаря высокой стойкости фторопласта к действию агрессивных химических агентов. Можно ожидать, что клеевые соединения из нержавеющей стали и фторопласта окажутся устойчивыми к действию ряда агрессивных сред. В дальнейшем необходимо исследовать их в этом направлении.

Выводы

1. Установлена возможность применения фторопласта-4, обладающего рядом ценных физико-технических и химических свойств, в качестве клея для металлов. Склеивание производится путем нагревания под давлением металлических образцов с прослойкой из фторопласта до температур, превышающих точку плавления кристаллитов в полимере, и последующего охлаждения.

2. Показано, что прочность клеевых соединений стали при расслаивании достигает 1000—1500 Г/см, а при нормальном отрыве и сдвиге около 130—150 кг/см².

3. Обнаружена весьма высокая прочность клеевых соединений при неравномерном отрыве, достигающая 100 кг/см. По данному показателю клеевые соединения на фторопласте превосходят соединения, полученные на других известных клеях.

4. Рассмотрены условия образования прочной адгезионной связи на границе металл—фторопласт и обсуждается природа сил, участвующих в образовании этой связи.

5. Соединения из нержавеющей стали, склеенные фторопластом, представляют большой интерес благодаря высокой стойкости данного полимера к действию агрессивных химических агентов.

Поступила в редакцию
22 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. К о р о л е в, Химическое модифицирование поверхности твердых тел как метод регулирования их адгезионных свойств. Сб.: Клей и технология склеивания. Оборонгиз, 1960 г., стр. 35.
2. J. Skeist, Mod. Plast., 33, 121, 1956; *Plastics Technol.*, 2, 458, 1956.
3. H. G. Le Clair, W. H. Cobbs, *Industr. and Engng. Chem.*, 50, 323, 1958.
4. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласты Госхимиздат, 1960.

5. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Госхимиздат, 1947.
6. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехтеоретиздат, 1957.
7. A. H. Ellison, H. W. Fox, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 57, 682, 1953.
8. S. Orshon, Tappi, 40, 182A, 1957.

ADHESION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE TO METALS

A. Ya. Korolev, V. I. Bek, N. A. Grishin

S u m m a r y

It has been shown that polytetrafluoroethylene may be used as cement for metals. The cementing is carried out by heating the metal specimens with an interlayer of the polymer to 420—430° and cooling. The strength of the joints has been shown to equal 1000—1500 g/cm on separation into layers and 130—150 kg/cm on normal pull and on shear. A very high strength of the joints reaching a value of 100 kg/cm has been observed on non-uniform pull. Conditions for the formation of a strong adhesion bond at the metal-polytetrafluoroethylene interface have been examined and a discussion has been made of the nature of the forces participating in the formation of this bond.