

УДК 541.64:532.7

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА АДГЕЗИЮ  
В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР

*И. Б. Райсин, А. Е. Чалых*

Приведены результаты исследования кинетики изменения адгезионной прочности соединений полиимидная пленка — сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена и кинетики изменения кристалличности адгезива при формировании соединения и его изотермическом отжиге. Показано, что снижение усилия расслаивания связано в основном с кристаллизацией адгезива, которая приводит к росту внутренних напряжений в соединении.

Проблема использования в качестве адгезивов термопластичных кристаллизующихся полимеров тесно связана с рассмотрением целого ряда вопросов, касающихся как чисто поверхностных явлений, так и структурных аспектов строения и образования адгезионного слоя [1]. Довольно полно исследована структурно-морфологическая сторона этой проблемы [1—4]. Установлено, что при формировании адгезионного соединения путем плавления кристаллизующегося адгезива в его граничном слое, контактирующем с поверхностью субстрата, возникает надмолекулярная структура, отличающаяся от структуры в объеме полимерного образца. Характер, степень упорядоченности и относительная протяженность такого слоя существенно влияют на адгезионную прочность соединения. Менее подробно изучены закономерности кристаллизации адгезива при образовании и эксплуатации соединения [1, 5] и их влияние на его прочность.

В статье приводятся результаты исследования влияния кристаллизационных процессов, протекающих при формировании и термическом старении в изотермических условиях, на адгезионную прочность соединения пленок полипиромеллитимида (ПМ) и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (СТГ).

Экспериментальная часть

В качестве субстрата использовали технические ПМ толщиной 40 мкм, полученные методом полива из раствора полипиромеллитаминоислоты в ДМФА. Адгезивом служила пленка СТГ, армированная отожженной медной фольгой толщиной 45—50 мкм. Толщина пленки адгезива изменялась от 15 до 150 мкм.

Пленки ПМ и СТГ приводили в контакт между нагретыми плитами гидравлического пресса под давлением 11—15 кГ/см<sup>2</sup>\* и выдерживали различное время при заданной температуре. Время и температуру формирования адгезионного контакта изменяли в пределах 0—300 мин. и 310—400° соответственно. Длительный изотермический отжиг проводили при 170, 200 и 230° на образцах адгезионных соединений, сформированных при оптимальных условиях (355°, 60 мин.). Точность поддержания температуры при отжиге составляла ±2°.

Прочность связи ПМ с СТГ характеризовали величиной усилия расслаивания  $P$ , которое измеряли при расслаивании полосок 10×150 под углом 180° на безынерционной разрывной машине РЗ-4 при скорости 100 мм/мин. Характер разрушения соединения оценивали, исследуя поверхность субстрата методами люминесцентной

\* При более высоких давлениях усилие расслаивания не меняется.

микроскопии и электронной микроскопии. Среднеквадратичное отклонение от среднего при определении усилия расслаивания не превышало 7,2%.

Для изучения структурных особенностей пленок адгезива их извлекали из адгезионного соединения, растворяя металлическую подложку в 30%-ном водном растворе  $\text{FeCl}_3$  при 35°, а пленки ПМ – в 50%-ном водном растворе  $\text{NaOH}$  при 60°. Предварительными измерениями было показано, что обработка пленок СТГ в этих растворах не влияет на их структурные и прочностные характеристики. Надмолекулярную организацию пленок адгезива изучали в проходящем поляризованном свете на микроскопе МИН-8, степень кристалличности определяли по дифрактограммам [6], снятых на установке УРС-50И в  $K_{\alpha}$ -излучении Со.

## Результаты и их обсуждение

При формировании адгезионного соединения продолжительность контактирования оказывает заметное влияние на адгезию СТГ к ПМ только в начальный промежуток времени  $\tau_n$  (рис. 1), продолжительность которого слабо зависит от степени перегрева расплава (т. пл. 272°) и составляет для большинства соединений 30–40 мин. Дальнейшее увеличение времени формирования практически не изменяет  $P$  и только после длительной выдержки (250–300 мин.) при  $T \geq 350^\circ$  наблюдается некоторое снижение сопротивления расслаиванию, вызванное деструкцией СТГ [7]. Наиболее интенсивно эти процессы протекают при  $T > 370^\circ$ .

Зависимость прочности адгезионного соединения от температуры характеризуется кривой с максимумом, положение которого определяется временем формирования (при условии  $0 < \tau < \tau_n$ ). Чем больше  $\tau$ , тем больше высота максимума и тем больше он смещен относительно оси абсцисс в сторону более низких температур.

Длительный отжиг адгезионных соединений при температурах ниже температуры плавления адгезива (рис. 2) вызывает постепенное снижение усилия расслаивания вплоть до полного разрушения соединений. Повышение температуры отжига существенно ускоряет процесс разрушения адгезионных соединений. Следует отметить, что на всех кинетических кривых термического отжига  $P = f(\tau)$  четко наблюдаются два участка: период медленного снижения усилия расслаивания и участок быстрого падения. По мере роста термообработки начало второго периода смещается в область малых времен. Скорость изменения  $P$  на этом участке тем выше, чем выше температура изотермического отжига.

Положение кинетической кривой и скорость снижения адгезионной прочности соединения ПМ с СТГ также зависят от толщины пленки адгезива  $l$ , причем чем меньше  $l$ , тем выше термическая стабильность соединения. В соединениях с тонкой пленкой адгезива на кинетической кривой обнаруживается индукционный период, в течение которого  $P$  практически не изменяется.

Степень кристалличности адгезива  $\chi$  в зависимости от условий формирования и термического отжига изменяется в сравнительно узком интервале от 45 до 62% (рис. 3). Тем не менее полученные экспериментальные

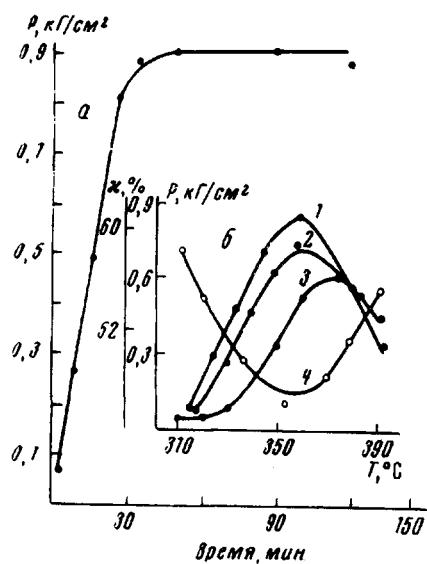


Рис. 1. Зависимость  $P$  от длительности формирования при  $355^\circ$  (а) и зависимость  $P$  (1–3) и  $\chi$  (4) за 40 (1); 20 (2) и 60 мин. (3) от температуры формирования (б)

данные позволяют говорить об определенной корреляции между прочностью адгезионных соединений и степенью кристалличности адгезива. Как правило, увеличение степени кристалличности сопровождается снижением  $P$ . Сопоставление при формировании температурных зависимостей  $P(T)$  и  $\kappa(T)$  показывает, что  $\kappa(T)$  характеризуется кривой с минимумом, положение которого совпадает с положением максимума на кривой  $P(T)$  (рис. 1). В процессе отжига кинетические кривые изменения  $\kappa$  также характеризуются двумя участками, соответствующими стадиям медленной и быстрой кристаллизации адгезива. Скорость роста  $\kappa$  для разных изотерм вторичной кристаллизации различна и в основном зависит от температуры вторичной кристаллизации.

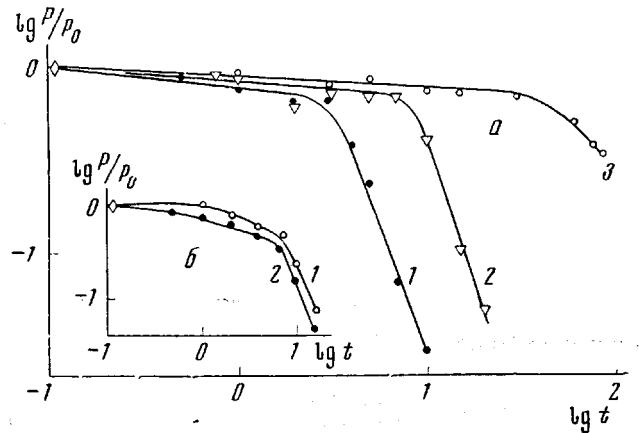


Рис. 2. Кинетика изменения усилия расслаивания при температурах изотермического отжига 170 (1); 200 (2) и 230° (3) и толщине пленки  $l=50 \text{ мкм}$  (а) и при  $l=15$  (1) и  $150 \text{ мкм}$  (2) и 200° (б)

Надежность корреляционной связи  $P$  с  $\kappa$  с уровнем достоверности 95% подтверждается результатами, представленными на рис. 3, б. Особо следует отметить, что прямая  $P - \kappa$  на рис. 3, б носит обобщенный характер для исследованных адгезионных соединений, поскольку на ней представлены все опытные данные, полученные при различных условиях формирования, температурах и длительностях отжига пленок СТГ в контакте с ПМ.

Оптические исследования тонких поперечных и продольных срезов пленок адгезива, результаты которых согласуются с литературными данными [1–5], показывают, что в зависимости от условий формирования, толщины адгезива и длительности отжига пленок СТГ возникают два типа надмолекулярных структур: столбчатая, так называемая транскристаллическая структура, и мелкосферолитная. Транскристаллической структуре, как правило, соответствуют высокие значения прочности адгезионных соединений, низкие величины степеней кристалличности, высокая термическая стабильность. Толщина слоя этих структур при оптимальных условиях формирования контакта СТГ–ПМ составляет 12–15 мкм. Поэтому можно считать, что надмолекулярная структура тонких слоев адгезива (15 мкм) состоит преимущественно из транскристаллических слоев. Сопоставление результатов морфологических исследований этих пленок и их степени кристалличности позволяет предполагать, что максимальная степень кристалличности транскристаллитной упаковки макромолекул СТГ достигает 45–48%.

Сферолитная структура сообщает адгезионному соединению прямо противоположные свойства. Ей присущи низкие значения сопротивления расслаиванию, высокие значения степеней кристалличности, низкая термическая стабильность адгезионного соединения.

Очевидно, сочетание этих столь разнородных надмолекулярных структур в объеме пленки адгезива, их образование и рост определяют прочность адгезионного контакта, его изменение при термическом отжиге, толщине и формировании.

Преимущественным формированием того или иного типа структуры в пленке адгезива можно объяснить изменение адгезионной прочности при формировании соединения. Действительно, учитывая, что с увеличением перегрева и времени выдержки уменьшается количество имеющихся в расплаве адгезива зародышей гомогенной кристаллизации, приводящих к образованию сферолитной структуры, возрастает вероятность гетерогенной кристаллизации на поверхности подложки в процессе охлаждения соединения и образования существенного по размерам транскристаллического слоя.

В процессе изотермического отжига в течение достаточно длительного времени наблюдается постепенное разрушение транскристаллического слоя. Оно начинается, вероятно, с образования в центре адгезива мелкосферолитной структуры и последующего ее разрастания, т. е. имеет место преобразование неравновесной столбчатой структуры в более стабильную. Этот процесс сопровождается общим ростом кристалличности пленок СТГ. Анализ кинетики изменения адгезионной прочности и степени кристалличности пленок фторполимера в процессе изотермического отжига на основании известных теорий [6–9] показывает, что в рассматриваемых условиях вторичная кристаллизация протекает несколько иначе, чем в свободном полимере. Это, вероятно, связано с сильным влиянием подложки, обладающей зародышеобразующим воздействием на весь процесс вторичной кристаллизации. Полученные нами экспериментальные результаты качественно согласуются с результатами работы [8], согласно которой преобладание процессов зародышеобразования при достаточно высокой температуре отжига вызывает линейный рост кристалличности.

Различие в скоростях снижения адгезионной прочности соединений с толстым и тонким адгезивами и появление индукционного периода, на наш взгляд, определяется некоторыми различиями в протекании кристаллизационных процессов. Присутствие заготовок для дальнейшей кристаллизации в центре толстой пленки вызывает ускорение вторичных кристаллизационных процессов при обжиге, тогда как для развития процесса зародышеобразования в тонкой пленке, состоящей преимущественно из транскристаллических слоев для формирования заготовок новой структуры, необходим некоторый довольно продолжительный индукционный период. Вероятно, процессы нуклеации и радиального роста сферолитов при отжиге в толстой пленке протекают одновременно, в то время как в тонкой пленке преобладает процесс зародышеобразования.

Таким образом, снижение усилия расслаивания с повышением температуры и продолжительности отжига преимущественно связано с изменением кристалличности адгезива. Очевидно, в процессе кристаллизации происходит изменение его объема, приводящее к возникновению в пленке СТГ относительной линейной усадки, которая задерживается подложкой. Величина этой усадки  $\varepsilon$  определяется по аналогии с [5] по формуле

$$\varepsilon = 0,0465 \sqrt[3]{1 - \frac{d_0}{d_k}},$$

где  $d_0$  и  $d_k$  – плотность полимера до и после вторичной кристаллизации соответственно.

Величина внутренних напряжений, возникающих при формировании соединения ПМ – СТГ из-за разностей коэффициентов линейного расширения пленки и подложки и кристаллизации адгезива [5] (без учета релаксации напряжений), достигает значений порядка 220 кГ/см<sup>2</sup>. Допол-

нительная же усадка, вызываемая вторичной кристаллизацией СТГ, приводит к дальнейшему росту внутренних напряжений на величину

$$\sigma = \frac{E}{1-\mu} \varepsilon,$$

где  $E$  – равновесный модуль упругости полимера,  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

Принимая  $E=3,5 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ ;  $\mu=0,5$  и находя  $d_0$  и  $d_k$  согласно [7] в соответствии с кристалличностью, определяем теоретический прирост внутренних напряжений, приводящий к полному отслоению покрытия  $\sigma=-92 \text{ кГ/см}^2$ . При этом суммарные теоретические внутренние напряжения даже несколько превышают мгновенную прочность полимера при разрыве

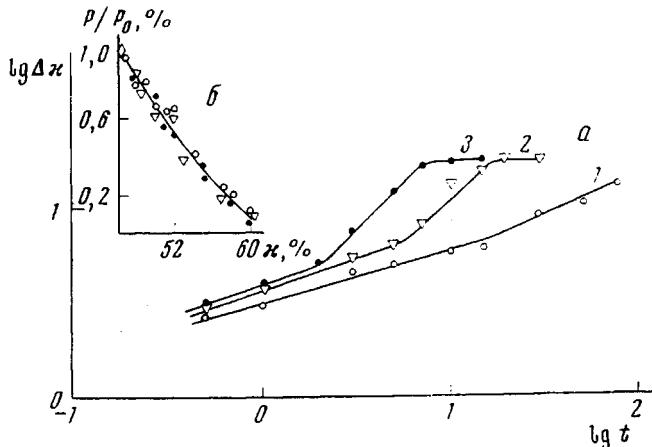


Рис. 3. Изменение кристалличности пленок СТГ в контакте с ПМ при температурах отжига 170 (1); 200 (2) и 230° (3) (а) и зависимость усилия расслаивания от кристалличности пленок СТГ (б)

$\sigma=280 \pm 20 \text{ кГ/см}^2$ . В высокоэластических полимерах, каким является со-полимер СТГ, напряжения быстро релаксируют, и поэтому фактические внутренние напряжения в момент отслаивания не превышают 10–15% мгновенной прочности полимера [10]. Но и таких напряжений вполне достаточно для отслаивания покрытия, что и наблюдалось нами в процессе термостарения.

На основании экспериментальных данных и расчетов можно высказать предположение, что для повышения термической стабильности адгезионных соединений, в которых адгезивом служит кристаллизующийся полимер, необходимо оказывать на него воздействие, стабилизирующее надмолекулярную структуру адгезива.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
электромеханики

Поступила в редакцию  
1 IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Малинский. Успехи химии, 39, 1511, 1970.
2. H. Shonhorn, J. Polymer Sci., B2, 465, 1964.
3. Т. И. Соголова, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 232.
4. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1972, № 3, 395.
5. Ю. А. Мулин, А. Д. Яковлев, Механика полимеров, 1968, № 6, 992.
6. H. J. Zachman, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 584, 1964.
7. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, И. С. Дунаевская, Фторопласти, Госхимиздат, 1960, стр. 78.
8. А. М. Арьев, Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», вып. 9, 1971, стр. 63.
9. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
10. А. Т. Санжаровский, Диссертация, 1966.