

УДК 541.64:539.3

**О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ИСТИННЫМ ХАРАКТЕРОМ
РАЗРУШЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬЮ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПОЛИЭТИЛЕН — СТАЛЬ**

Л. Я. Малерс, М. М. Елминъ

С использованием принципа эллипсометрии, а также метода пиролитического разложения полимера с последующим хроматографическим анализом продуктов пиролиза, разработана методика экспериментального определения толщины сверхтонкого слоя полимера на металле после разрушения адгезионных соединений полиэтилен — сталь.

Установлен характер зависимости между толщиной остаточного слоя полимера (находящегося в пределах 200–800 Å) и прочностью адгезионных соединений. Высказаны соображения о решающем влиянии на прочность адгезионных соединений когезионной прочности и значения деформации при разрушении слоя адгезива, следующего за более жестким и прочным граничным слоем.

Вопрос о характере разрушения адгезионных соединений полиэтилен — сталь рассмотрен в работе [1]. Исходя из изменения поверхностной энергии металлической подложки после механического разрушения соединений, было обнаружено, что «визуально» адгезионное разрушение фактически представляет собой смешанное или когезионное. Однако данных о толщине остающегося на поверхности металла слоя полимера нет. Экспериментальное определение толщины этого слоя, на наш взгляд, может иметь принципиальное значение. Во-первых, это позволит выявить местонахождение наиболее слабого слоя полимера; во-вторых, порядок толщины остаточного слоя может косвенным образом свидетельствовать об уровне его надмолекулярной организации.

В этой связи задачей настоящей работы была разработка экспериментальных методов определения толщины сверхтонкого слоя полимера на стали (судя по отсутствию интерференции при освещении поверхности металла монохроматическим светом с длиной волны 5000 Å, его толщина не может превышать 2500 Å [1]).

В нашем распоряжении не было методов, которые можно было бы непосредственно применить для решения поставленной задачи. От метода, предусматривающего использование радиоактивных меток (успешно примененного в работах [2–4] для систем ПП — стекло или медь и полибутилакрилат — сталь), мы отказались не только ввиду определенных неудобств, связанных с применением радиоактивных веществ. Нашей задачей было разработать метод, который можно было бы применять для любых полимеров и который позволял бы использовать обычные адгезионные образцы. Только в этом случае становится возможным непосредственное сопоставление толщины когезионно-разрушающегося слоя и значений прочности адгезионного соединения, что и являлось основной целью данной работы.

В качестве адгезива был использован нестабилизированный полиэтилен низкой плотности марки П2020Т; наполнителями служили окись алюминия безводная (ч.д.а.) и двуокись титана (ч.). Значения среднезэквивалентных радиусов частиц

соответственно 7,0 и 2,6 мкм. Выбор наполнителей определялся их разной способностью влиять на прочность адгезионных соединений ПЭ со сталью при термическом контактировании с металлом: введение окиси алюминия вызывает ее существенное увеличение, двойка титана изменяет прочность незначительно [5]. Субстратом являлась сталь 08КП. Получение наполненного адгезива (содержание наполнителя 10 об.-%), очистка поверхности субстрата, получение адгезионных соединений (температура контактирования 110°) и определение их прочности методом расслаивания и отслаивания под углом 90° проводили, как в работах [6, 7]. Различные значения прочности адгезионных соединений достигали изменением продолжительности контактирования при постоянной температуре. Определение равновесного краевого угла смачивания исследуемых поверхностей водой осуществляли согласно работе [8] прямым измерением краевого угла при помощи горизонтального длинофокусного микроскопа, снабженного гoniометром (20-кратное увеличение).

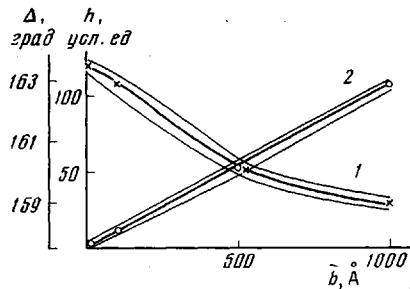


Рис. 1. Калибровочная зависимость эллипсометрического параметра (1) и высоты суммарного пика на хроматограмме h (2) от усредненного значения толщины микролоя полимера \bar{b} на модельных образцах

га толщиной 50 мкм и площадью 1 см², степень шероховатости поверхности соответствовала 9 классу) подвергали тепловому удару (650° в течение 30 сек.) в пиролизационной камере газового хроматографа (фирма «Ямагимото», модель GCG-5DH). Продукты пиролиза полимера фиксировали в виде суммарного пика при помощи пламенно-ионизационного детектора. Для обеспечения одновременного элюирования всех продуктов деструкции адсорбционные колонки заполняли скваланом (5% от веса носителя — целлита-545) и термостатировали при 140°.

Для получения абсолютных значений толщин следов полимера на субстрате применяли принцип эталонных образцов с известной толщиной слоя полимера. Последние получали выпариванием разбавленных (10^{-4} — 10^{-2} %) растворов полистирина в толуоле. Среднее значение толщины слоя полимера рассчитывали, исходя из начального количества и концентрации раствора, нанесенного на образец с определенной площадью поверхности. Расчет производили на кажущуюся поверхность, так как анализ профилограмм поверхности субстрата по методу [10] показал, что отношение фактической поверхности (определенной на уровне разрешающей способности 10^3 Å) к кажущейся для 9 класса чистоты не превышал 1,001.

Обратное решение основного эллипсометрического уравнения [9] и тем самым аналитический расчет толщины слоя полимера не представлялся возможным из-за отсутствия значений отдельных оптических характеристик субстрата и адгезива.

Калибровочная зависимость высоты пика сигнала детектора хроматографа h от среднего значения толщины слоя полимера \bar{b} на эталонных образцах (в диапазоне 10—1000 Å) представляла собой прямую (рис. 1), зависимость параметра Δ от \bar{b} несколько отличалась от прямой.

Следует отметить, что выпаривание разбавленных растворов кристаллизующегося полимера вряд ли обеспечивает высокую равномерность толщины его слоя. Однако близость значений толщин, определенных обоими методами (для пиролитической хроматографии значение сигнала определяется только суммарной массой полимера), свидетельствует о достаточной равномерности слоя.

Доля площади поверхности субстрата φ , занятую следами полимера после разрушения адгезионных соединений, определяли из данных значений равновесного краевого угла смачивания согласно [11], исходя из принципа аддитивности применительно к гетерогенным поверхностям с сильно различающимися значениями поверхностной энергии. Профилометрирование исследуемых поверхностей проводили, как в работе [1].

Доверительные границы всех экспериментально определенных (для вероятности 0,95) величин, а также коэффициенты корреляции определяли согласно специальному программе на электронно-вычислительной машине «НАИРИ-К».

Значения занятой следами полимера доли поверхности стали ϕ увеличиваются с ростом продолжительности термического контактирования (рис. 2). Однако сравнительно большие значения ϕ (0,7—0,8) достигаются уже в течение первых 30 сек. контактирования. Для $\phi \ll 1$ рост ϕ сопровождается увеличением сопротивления расслаиванию A (рис. 3). При значениях ϕ , близких к единице, рост A , очевидно, полностью определяется прочностными и деформационными свойствами когезионно-разрушающегося полимера, изменяющимися с ростом продолжительности

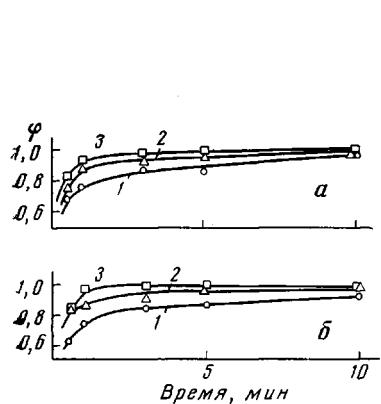


Рис. 2

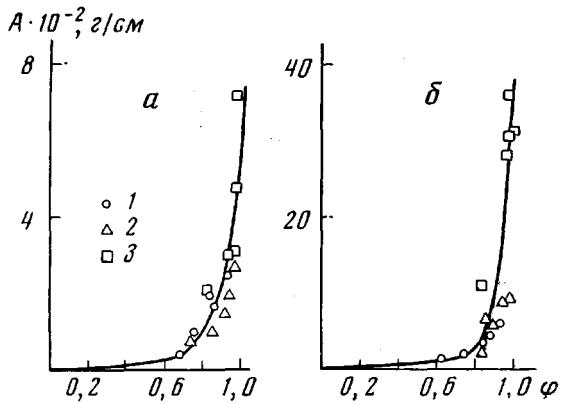


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость доли поверхности субстрата ϕ , занятой следами полимера после разрушения адгезионных соединений, от продолжительности термического контактирования для образцов, подвергаемых:

а — хроматографическому (расслаивание), б — эллипсометрическому (отслаивание) исследованиям. Здесь и на рис. 3, 4: 1 — ненаполненный, 2 и 3 — адгезивы, содержащие окись титана и алюминия соответственно

Рис. 3. Зависимость A от ϕ для хроматографических (а) и эллипсометрических (б) исследований

Коэффициенты корреляции 0,83 (а) и 0,88 (б) для корреляционных уравнений $A = (\phi/0,452)^{0,83}$ и $A = (\phi/0,414)^{0,88}$ для а и б соответственно

контактирования в результате термических и термоокислительных процессов [12].

Средняя толщина слоя полимера, остающегося на металле после разрушения адгезионных соединений, с ростом продолжительности контактирования в начальный период увеличивается и достигает значений 200—800 Å* (рис. 4, а), что несколько превышает размеры первичных надмолекулярных образований ПЭ [13]. Следовательно, адгезионно связанный с поверхностью металла слой адгезива является полимолекулярным, а разрушение при $\phi=1$ носит когезионный характер. Возможные причины высокой прочности адгезионной связи, а также соображения относительно возможности формирования граничащего с металлом слоя ПЭ повышенной когезионной прочности (сводящиеся в основном к каталитическому влиянию поверхностных соединений субстрата на термоокисление полимера) рассмотрены в работах [1, 12]. В условиях, когда поверхностное окисление полимера не происходит (при низкой температуре контактирования), на поверхности металла обнаруживаются слои полимера, по толщине близкие к мономолекулярным (для систем ПП — медь [3] и полибутилакрилат — сталь [4]).

* Значения б для хроматографических образцов рассчитывали, учитывая фактические значения ϕ .

Наблюдается общая для всех исследуемых систем тенденция: большим значениям \bar{b} соответствуют большие величины сопротивления расслаиванию (отслаиванию) A (рис. 4, б).

Следует особо подчеркнуть, что значение A при когезионном типе разрушения прямо пропорционально энергии, затрачиваемой на деформацию адгезива вплоть до его разрушения [14]. Поэтому зависимость $A=f(\bar{b})$ отражает в первую очередь влияние условий распределения напряжений в процессе испытания, определяемых геометрией адгезионного образца,

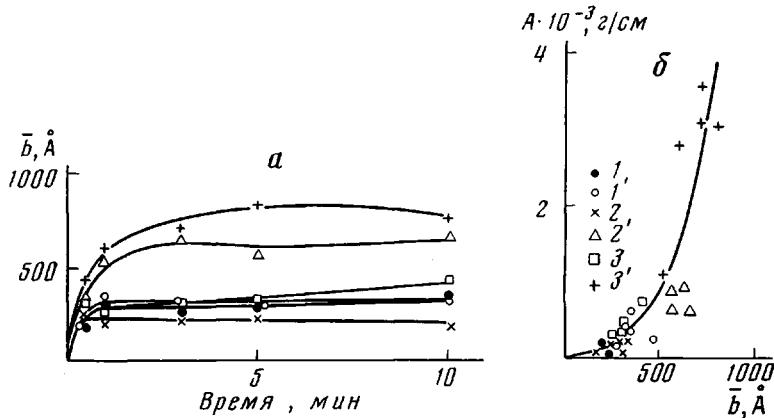


Рис. 4. Зависимость \bar{b} от времени (а) и A от \bar{b} (б) для хроматографических (1-3) и эллипсометрических (1'-3') исследований. б – Коэффициент корреляции 0,86 для корреляционного уравнения $A = (b/52,18)^{2,99}$

а также типом нагружения (сравнить серии точек 1–3 и 1'–3' на рис. 4, б, полученных методами расслаивания и отслаивания соответственно). Характер $A=f(\bar{b})$ для одинаковых образцов и одного типа нагружения, по всей вероятности, обусловливается когезионными свойствами разрушающегося слоя полимера, причем увеличение A (работы разрушения) может быть достигнуто не только в результате увеличения предела прочности полимера в этом слое, но и роста деформации его при разрыве.

Действительно, исследование рельефа поверхности разрушения на стороне адгезива (рис. 5, профилограммы 1, 2) показало наличие выраженных

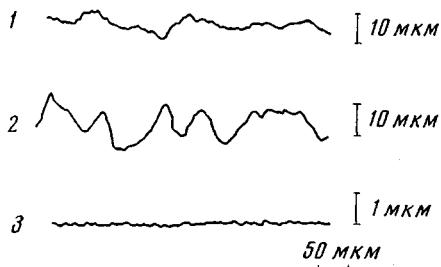


Рис. 5. Примеры типичных профилограмм поверхностей адгезива (1, 2) и субстрата (3) после разрушения адгезионных соединений отслаиванием. Полистилен, содержащий двуокись титана (1) и окись алюминия (2); термическое kontaktirovaniye при 110° в течение 1 мин.; горизонтальное увеличение 200, вертикальное: 1, 2 – 1000, 3 – 10 000

ных тяжей необратимо деформированного полимера, абсолютные размеры которых увеличиваются с ростом значений A . На стороне поверхности субстрата такие неровности не были обнаружены (рис. 5, профилограмма 3).

Это дает основание предполагать, что большие значения сопротивления расслаиванию обусловливаются главным образом повышенной деформацией при разрыве слоя адгезива, следующего за более жестким и механически более прочным граничным слоем. Повышенная же деформация при разрыве может явиться не только следствием структурных превращений, происходящих в разрушающемся слое, но и следствием более равномерного распределения напряжений в процессе расслаивания, происходящего благодаря увеличению толщины граничного слоя.

Наличие граничащего со стеклом слоя полимера повышенной плотности, а также следующего за ним рыхлого промежуточного слоя недавно было доказано в работе [15] для ряда эластомеров, в том числе кристаллизующегося (натурального каучука). Авторами работы было определено значение толщины граничного слоя (100 Å), что хорошо согласуется с полученными нами данными. В этой же работе [15] оценен порядок толщины промежуточного слоя $\sim 10^4$ Å. Можно допустить, что в случае исследуемых нами систем тяжи необратимой деформации адгезива являются результатом деформации и последующего разрушения такого промежуточного слоя. Учитывая, что их размеры в направлении растяжения (судя по профилограммам рис. 5) находятся в пределах 10^4 – 10^5 Å, а относительная деформация полиолефинов при растяжении в среднем не превышает 5–10, получим тот же порядок толщины недеформированного промежуточного слоя до деформации.

Предположение о наличии легко деформируемого промежуточного слоя в случае исследованных нами систем не выходит из рамок предварительного. Даже в случае незначительных по сравнению с объемом отличий деформационных свойств промежуточного слоя, когезионное разрушение полимерного адгезива должно происходить вблизи более жесткого граничного слоя из-за концентрации напряжений в этой области.

Авторы глубоко признательны М. М. Горшкову за интерес к работе, а также В. Л. Вакуле и Ю. М. Малинскому за дискуссию и ценные замечания.

Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию
12 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Я. Малерс, Г. А. Зельцерман, А. В. Виксне, М. М. Калнинь*, Высокомолек. соед., A17, 551, 1975.
2. *В. К. Громов, М. Б. Нейман, В. Л. Вакула, С. С. Воюцкий*, Ж. физ. химии, 37, 2077, 1963.
3. *В. Л. Вакула*, Диссертация, 1973.
4. *M. Toyata, T. Ito, H. Nukutsana, M. Ikeda*, J. Appl. Polymer Sci., 17, 5495, 1973.
5. *М. М. Калнинь, В. П. Карливан*, Сб. Модификация полимерных материалов, Рига, 1969, стр. 3.
6. *М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Е. Я. Бабре, И. Г. Шкестере*, Механика полимеров, 1966, 245.
7. *М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере*, Сб. Модификация полимерных материалов, Рига, 1967, стр. 53.
8. *О. Н. Григорьев*, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, 1955, стр. 94.
9. *М. М. Горшков*, Эллипсометрия, «Советское радио», 1973.
10. *Г. М. Харач, Л. И. Экслер*, Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа, «Наука», 1971, стр. 169.
11. *I. E. McNutt, G. M. Andes*, J. Polymer Sci., 45, 255, 1960.
12. *Ф. Б. Рекнер*, Диссертация, 1974.
13. *Г. П. Андрианова*, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 91.
14. *A. N. Gent, A. I. Kinloch*, J. Polymer Sci., 9, A-2, 659, 1971.
15. *В. В. Лаврентьев, М. М. Горшков, В. Л. Вакула*, Докл. АН СССР, 214, 352, 1974.