

О ВОЗМОЖНОСТИ НЕРАЗРУШАЮЩЕЙ ОЦЕНКИ АДГЕЗИИ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ К ГИБКИМ СУБСТРАТАМ МЕТОДОМ «МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОНДА»

*И. В. Воронин, Ю. Е. Радугина, А. И. Серебренников,
В. В. Лаврентьев, Г. В. Авилов*

В настоящее время широкое распространение получили адгезионные системы, в которых адгезив наносится в виде тонких (1–15 мкм) слоев на различные субстраты. При этом в большинстве случаев прочностные свойства таких систем определяются величиной адгезии тонких слоев к субстрату. Для определения адгезии тонких слоев в силу их специфических свойств (малая масса и толщина, низкая прочность и т. д.) известные разрушающие методы часто бывают неприемлемы. Наиболее подходящим методом для определения адгезии слоев в указанных системах был бы такой, при использовании которого адгезионная система не подвергалась бы разрушению, т. е. неразрушающий метод.

В качестве неразрушающего метода оценки адгезии может быть применен так называемый метод «молекулярного зонда» [1, 2]. Для проведения испытаний этим методом в полимерный слой вводятся молекулы люминофора («молекулярный зонд»), люминесцентные характеристики которых (в частности, спектры флуоресценции) зависят от физических свойств полимера (например, локальной вязкости, плотности, фазового состояния и т. д.). Изменение физических свойств полимера приводит к изменению люминесцентных характеристик люминофора [2]. Известно также [3], что при взаимодействии адгезива с субстратом физические свойства адгезива в тонких граничных с субстратом слоях зависят от характера этого взаимодействия и существенно отличаются от объемных. Оценив степень изменения физических свойств тонких слоев адгезива, например с помощью метода «молекулярного зонда», и сравнив с показаниями известного разрушающего метода оценки адгезии, можно величиной изменения этих свойств характеризовать адгезионное взаимодействие адгезива с субстратом.

В настоящей работе экспериментально показана принципиальная возможность неразрушающей оценки адгезии тонких слоев к субстрату методом «молекулярного зонда» на примере пленочных прозрачных систем, применяемых для записи информации с помощью электронного луча.

В качестве адгезива в таких системах применяли тройные сополимеры стирола марки СКС-75-БМА-10 различной молекулярной массы. Субстратом служила двухслойно ориентированная пленка ПЭТФ толщиной 70 мкм, а также пленка ПЭТФ с напыленным на ее поверхность тонким слоем (~60 Å) никеля или платины. Слои адгезива различной толщины (2–15 мкм) и молекулярной массы наносили из раствора на поливочной машине МП-65, после чего сушили при 45–50° до постоянного веса. В качестве «молекулярного зонда» применяли антрацен, часто используемый для этих целей [4], в количестве 0,6% от веса сухого адгезива. Антрацен очищали перекристаллизацией из метанола [5].

Спектры флуоресценции антрацена снимали на установке, собранной на базе спектрографа ИСП-51. Флуоресценцию возбуждали при помощи УФ-излучения с $\lambda_{\text{макс}}=365$ нм, выделяемого стеклянным фильтром из спектра ртутной лампы СВД-120. Адгезионные (и когезионные) свойства тонких слоев оценивали разрушающим методом многократного изгиба образца пленочной системы на ребре прямого угла и трения контроллером [6]. По этому методу измеряли число циклов изгиба образца до когезионного растрескивания слоя адгезива (параметр n_k) и число циклов изгиба с одновременным трением контроллером до полного снятия адгезива с субстрата (параметр n_a). Как показано в работе [6], с возрастанием когезионной прочности слоя адгезива увеличивается параметр n_k , а с возрастанием его адгезионной прочности — параметр n_a .

Для антрацена — «молекулярного зонда» — характерна зависимость спектров от фазового состояния и вязкости среды. Изменение фазового

состояния среды (например, кристаллизация) приводит к смещению пиков спектра флуоресценции или появлению новых пиков [4], а изменение вязкости среды — к уширению колебательных полос в спектре флуоресценции [2]. Последнее положение иллюстрируется спектрами флуоресценции антрацена, приведенными на рис. 1 (M_v полимера 20 500). Видно, что колебательные полосы спектра 2 по сравнению со спектром 1 несколько уширены. В целом спектры довольно рельефны и электронно-колебательные полосы 0–0 ($25\ 640\ cm^{-1}$), 0–1 ($24\ 620\ cm^{-1}$), 0–2 ($23\ 250\ cm^{-1}$), 0–3 ($21\ 880\ cm^{-1}$) и 0–4 ($20\ 510\ cm^{-1}$) отчетливо проявляются. Колебательная мода составляет $\sim 1400\ cm^{-1}$ и представляет скелетные колебания C–C [7]. Возрастание вязкости среды приводит к уширению колебательных полос, что, по-видимому, обусловлено увеличением препятствий к свободному вращению молекул антрацена и наложением колебаний структурных единиц среды на скелетные колебания C–C молекулы антрацена.

Для характеристики уширения колебательных полос спектра (рис. 1) был выбран параметр

$$\varepsilon = 1/\Delta, \quad (1)$$

где

$$\Delta = (I/I_0)_{\lambda_{\max}} - (I/I_0)_{\lambda_{\min}},$$

где I/I_0 — интенсивность флуоресценции, отн. ед., λ_{\max} , λ_{\min} — длина волны экстремума в спектре флуоресценции, максимума или минимума соответственно, нм. С увеличением вязкости среды уширяются колебательные полосы спектра флуоресценции и увеличивается параметр ε и наоборот.

Рис. 1. Спектры флуоресценции антрацена в 0,1%-ном растворе адгезива в метаноле при концентрации антрацена $c = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1) и в слое адгезива толщиной 15 мкм при $c = 0,6$ вес.% (2)

С целью проверки возможности определения адгезионных свойств тонких слоев к субстрату методом «молекулярного зонда» проведено сравни-

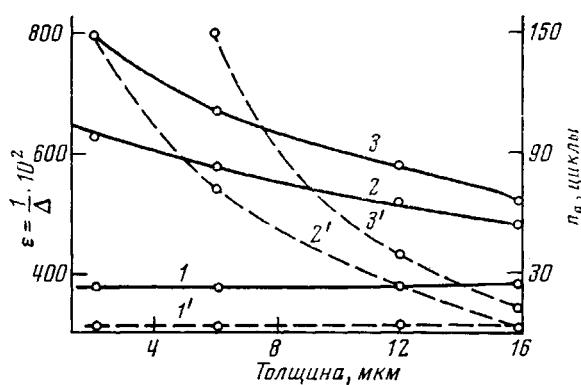


Рис. 2. Влияние на параметры ε (1–3) и n_a (1'–3') толщины слоя адгезива ($M_v = 20\ 500$), нанесенного на чистую (1, 1'), платинированную (2, 2') и никелированную (3, 3') пленку ПЭТФ

тельное изучение влияния толщины и молекулярной массы тройных сополимеров стирола СКС-75-БМА-10 на параметры ε и n_a (или n_k).

Из рис. 2 видно, что по показаниям разрушающего метода адгезионные слои (в исследованном интервале толщин) имеют лучшую адгезию к ни-

келированной и худшую к платинированной и чистой пленке ПЭТФ. С показаниями разрушающего метода согласуются показания неразрушающего метода. С увеличением адгезионного взаимодействия адгезионных слоев, одинаковых по толщине, к ряду субстратов (чистая, платинированная, никелированная пленка ПЭТФ) возрастает и параметр ε . Увеличение параметра ε при возрастании взаимодействия адгезива с субстратом связано, по-видимому, с повышением локальной вязкости в тонких слоях ($\sim 2 \text{ мкм}$) и уменьшением подвижности структурных единиц адгезива.

Зависимости параметров ε и n_a от толщины адгезива симбатны (ε и n_a падают с увеличением толщины). Уменьшение адгезионной прочности при увеличении толщины адгезива связывают обычно либо с масштаб-

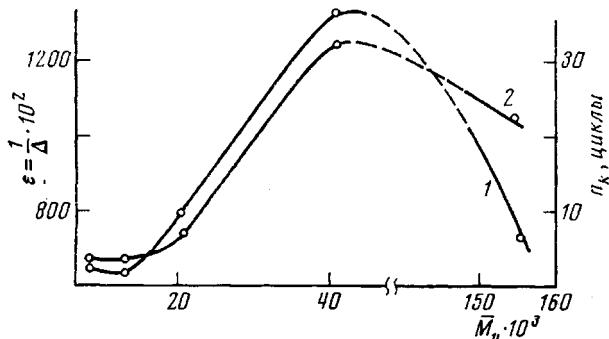


Рис. 3. Влияние на параметры ε (1) и n_a (2) молекулярной массы адгезива, нанесенного в виде слоев толщиной $\sim 2 \text{ мкм}$ на платинированную пленку ПЭТФ

ным фактором, либо с влиянием субстрата на физические свойства адгезива [8, 9]. Уменьшение ε при увеличении толщины адгезива объясняется, по-видимому, постепенным ослаблением влияния на физические свойства (в данном случае локальную вязкость) адгезива по мере удаления от поверхности субстрата.

Из рис. 3 видно, что с увеличением молекулярной массы от $1 \cdot 10^4$ до $16 \cdot 10^4$ параметры ε и n_a изменяются симбатно по кривой с максимумом. Как показано в работе [10], параметр n_a для этих же систем (без антрацена) с увеличением молекулярной массы адгезива изменяется аналогично параметру n_k . Из представленных данных следует, что адгезив с молекулярной массой $4 \cdot 10^4$ имеет максимальную когезионную и адгезионную прочность.

Таким образом, исследовано влияние типа субстрата, молекулярной массы и толщины адгезива на параметр ε , характеризующий уширение колебательных полос спектра флуоресценции «молекулярного зонда» (антрацена), введенного в адгезив, и на параметры n_a и n_k , характеризующие адгезионные и когезионные свойства слоя адгезива. Обнаружена связь между параметрами ε , с одной стороны, и n_a и n_k — с другой. Отсюда следует, что величина ε может характеризовать адгезионное взаимодействие адгезива с субстратом, а метод «молекулярного зонда» может быть применен для качественной неразрушающей оценки адгезии тонких слоев.

ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ
2-й Московский медицинский
институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию
4 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых тел, ГИТЛ, 1951.
2. И. В. Воронин, Диссертация, 1974.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
4. Г. М. Семенович, Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся, В. П. Привалко, В кн. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970, стр. 20.

5. E. Lippert, W. Nägele, Z. analyt. Chem., 170, 1, 1959.
 6. А. И. Серебренников, Диссертация, 1971.
 7. N. Geacintov, G. Oster, T. Cassen, J. Opt. Soc. America, 58, 1217, 1968.
 8. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
 9. J. W. Mc. Bain, W. B. Lee, J. Phys. Chem., 31, 1676, 1927.
 10. А. И. Серебренников, Г. В. Авилов, И. А. Малахова, Ю. Е. Радугина, Тезисы 1-й Всесоюзной конференции по бессеребренным и необычным фотографическим процессам, Киев, 1972.
-

УДК 541.64:536.495

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Яшкова

В работе [1] было показано, что пленки и волокна, полученные из термодинамически несовместимых, но кинетически устойчивых растворов смесей термостойких полимеров обладают более высоким комплексом термических свойств, чем из гомополимеров.

В настоящем сообщении рассматриваются свойства системы кинетически неустойчивых при физическом смешении растворов термостойких полимеров, одним из которых является полиамид (ПА), другим — полиамидокислота (ПАК).

ПА синтезирован из 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФО) и терефталоилхлорида с логарифмической вязкостью 2,44, ПАК — из диагидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и ДФО с логарифмической вязкостью 2,0.

В качестве объектов исследования использовали растворы полимеров и их смеси 12% концентрации в диметилацетамиде (DMA), пленки и волокна, сформованные по мокрому методу в водно-органическую осадительную ванну. Пленки толщиной 8–10 $\mu\text{м}$ тщательно отмывали от растворителя, осадителя и сушили в вакууме при 40° в течение 24 час., а затем подвергали термообработке (имидизации) в вакууме при 350° в течение 10 мин.

Волокна после формования подвергали имидизации с целью превращения амидокислотных групп в имидные и ориентационному термовытягиванию в 1,8–2 раза, после чего оно имело толщину 25 текс, прочность $(40-45) \cdot 10^{-2}$ н/текс при удлинении 9–10%. Устойчивость растворов смесей ПА и ПАК в значительной степени определяется составом смеси (табл. 1). Смеси ПА–ПАК состава 90 : 10, 85 : 15, 75 : 25 (по массе) являются некоторое время (10–12 час.) устойчивыми, а затем начинается процесс расслаивания, который выражается не только в разделении смеси, но и в выпадании твердого полимера.

При увеличении в системе доли ПАК свыше 75% массы получить устойчивую смесь вообще не представляется возможным: раствор сначала застуждается, а затем полимеры полностью выпадают в осадок.

Изучение смешанной системы ПА–ПИ* в твердой фазе как на примере полимеров (пленки), так и волокон при высоких температурах, выявило интересные свойства этих смесей.

Для тех составов смеси, которые являются либо не смешивающимися (50:50 и 25:75), либо неустойчивыми (75:25), динамические термограммы пленок, полученные на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей (скорость подъема температуры 9 град/мин) вплоть до температуры 400–500°, близки к гомополимерным (рис. 1) и занимают промежуточное положение между кривыми для гомополимеров. Однако результаты исследования термостойкости волокон из тех же смесей в сравнении с ПА волокном при 350 и 400° (табл. 2) принципиально отличны. Если волокно из

* Система ПА – ПИ образуется из ПА – ПАК в результате термической имидизации при температуре 350°.