

УДК 541.64:539.3

О ВЛИЯНИИ ПОЛЯРНОСТИ ПОЛИМЕРОВ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ  
РАССЛАИВАНИЮ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Егоренков Н. И.*

Рассматриваются факторы, влияющие на сопротивление расслаиванию адгезионных соединений металла с полимером (наличие в макромолекулах полярных групп, степень кристалличности полимера, температура разрушения соединения). Анализируются причины изменения сопротивления расслаиванию адгезионных соединений при изменении полярности полимера и его физического состояния.

Существует мнение, что неполярные или слабополярные полимеры не могут образовывать прочных адгезионных соединений с твердыми телами (металлами, стеклом и т. д.). Предполагается, что увеличение сопротивления расслаиванию адгезионных соединений с металлом кристаллических и аморфных полимеров при введении в макромолекулы полярных групп связано с поверхностными эффектами (увеличением адсорбционной способности макромолекул и растворением слабых пограничных слоев, состоящих из полярных низкомолекулярных загрязнений) [1–4]. При этом не учитывается, что изменение полярности может вызвать изменение физического (релаксационного) состояния полимера, которое оказывает решающее влияние на прочность полимеров и адгезионных соединений на их основе [5–8].

Обычно сопротивление разрушению (в том числе сопротивление расслаиванию) адгезионных соединений определяют при комнатной температуре. Известно, однако, что прочность адгезионных соединений существенно зависит от температуры испытаний [1, 6, 7, 9, 10]. Характеристические температуры полимеров (температура хрупкости, стеклования, кристаллизации, плавления) не совпадают. Уже отсюда следует, что сопоставление прочности адгезионных соединений различных полимеров (например, полярных и неполярных) при одинаковой температуре испытаний (например, комнатной) не совсем правильно с точки зрения оценки их возможностей.

Предложена формула [5, 9] для оценки влияния температуры на сопротивление расслаиванию адгезионных соединений в

$$\sigma = K_1 v e^{U_{1-2}/RT},$$

где  $K_1$  – коэффициент, учитывающий природу адгезива и субстрата, а также факторов, действующих на процесс образования адгезионного контакта,  $v$  – скорость расслаивания,  $U_{1-2}$  – кажущаяся энергия активации разрушения адгезионного соединения,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Согласно уравнению, сопротивление расслаиванию уменьшается при увеличении температуры испытаний. Некоторые исследователи наблюдали температурные зависимости сопротивления расслаиванию и раскальванию, описываемые кривыми с максимумом [6, 7, 11, 12]. Максимум на

температурной зависимости сопротивления расслаиванию — чисто кинетическое явление. При очень малых скоростях расслаивания он вырождается, и сопротивление разрушению адгезионных соединений в полном соответствии с флукутационной теорией [9] при увеличении температуры испытаний уменьшается (выше температуры структурного стеклования полимера) [12].

Цель данной работы — изучение зависимости сопротивления расслаиванию адгезионных соединений с металлом аморфных и кристаллических полимеров различного химического состава в широком интервале температур испытаний при средних скоростях расслаивания (0,2—0,9  $\text{мм}/\text{сек}$ ), обычно рекомендуемых для испытаний [1—3].

В экспериментах использовали следующие полимеры: полиэтилен высокой плотности марки 21006-075 (ГОСТ 16338-70), пентапласт марки А (ТУ 6-05-1422-71), ПЭТФ (ТУ 6-06-31-71), поликаапропилен (ТУ 6-06-309-71), поливинилбутирализ клеевой (ГОСТ 9439-60), эпоксидная композиция П-ЭП-177 (ТУ 6-10-11-39-76), а также алюминиевая фольга марки А99 толщиной 200  $\mu\text{мм}$ . Адгезионные соединения (фольга — полимер — фольга) формировали при оптимальных температурно-временных условиях

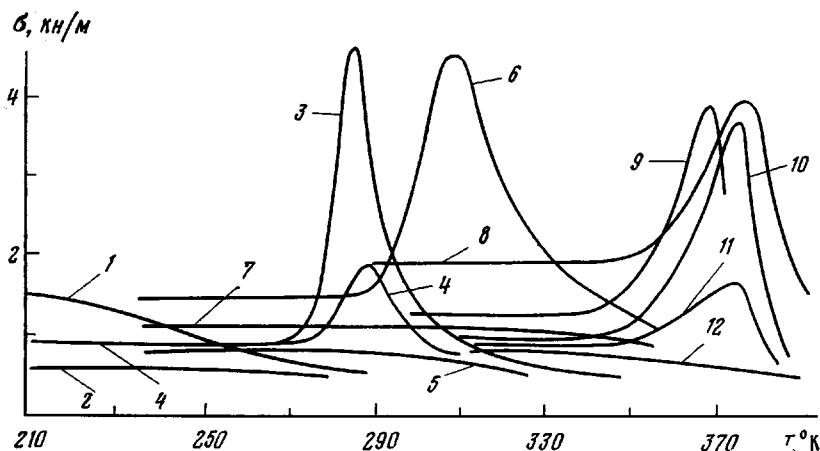


Рис. 1. Влияние температуры испытаний на сопротивление расслаиванию адгезионных соединений алюминия с ПЭ (1, 2), пентапластом (3—5), поликаапропиленом (6, 7), эпоксидной композицией П-ЭП-177 (8), поливинилбутиралем (9) и ПЭТФ (10—12):  
1 — адгезионные соединения ПЭ с алюминием, закаленные в воде; 2, 4, 5, 7, 11, 12 — степень кристалличности 70—75, 10, 22—27, 40—45, 10, 25—30% соответственно; 3, 6, 8, 9, 10 — аморфное состояние полимеров

[13]. Толщина полимерного слоя составляла 400  $\mu\text{мм}$ . При формировании соединений, по данным ИК-спектроскопии, заметных химических изменений в пленках полимеров не происходило. Адгезионные соединения на основе эпоксидной композиции формировали в термическом режиме, обеспечивающем полное завершение процесса отверждения (по данным ИК-спектроскопии и дилатометрии). Для получения аморфного состояния пентапласта, поликаапропиленда и ПЭТФ в адгезионных соединениях образцы после формирования закаляли в воде со льдом, для получения кристаллического состояния — охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Частично закристаллизованные полимеры (пентапласт, полиэтилентерефталат) получали кристаллизацией закаленных образцов при различных температурах. Степень кристалличности пленок определяли методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным методом, микротвердость — на приборе «ПМТ-3». В случае закалки соединений на основе ПЭ в воде со льдом существенной аморфизации достигнуто не было, но микротвердость пленок была на 20% меньше, чем при охлаждении на воздухе. Температура стеклования ПЭ лежит значительно ниже температуры таяния льда и в условиях закалки в воде со льдом он может кристаллизоваться. Сопротивление расслаиванию соединений оценивали методом отслаивания металлической фольги от слоя полимера под углом 180° при скорости 0,2—0,3  $\text{мм}/\text{сек}$  в термокамерах в интервале температур 210—400° К. Температуру стеклования полимерных пленок определяли дилатометрическим методом при скорости нагревания 0,02 град/сек, измеряя изменение их размеров катетометром «КМ-6».

На рис. 1 представлены данные по влиянию температуры испытаний на сопротивление расслаиванию металлополимерных соединений. Температурная зависимость сопротивления расслаиванию соединений на основе линейных и сетчатых аморфных полимеров (поливинилбутириль, полиэпоксид), а также кристаллизующихся полимеров, находящихся в аморфном состоянии (пентапласт, поликаапронид, ПЭТФ), описывается кривой с ярко выраженным максимумом. Аналогичный вид имеет температурная зависимость сопротивления расслаиванию адгезионных соединений эластомеров [3, 12]. Значительный рост сопротивления расслаиванию при увеличении температуры испытаний начинается при переходе через температуру структурного стеклования (при более низких температурах сопротивление расслаиванию слабо зависит от температуры). Между температурой структурного стеклования  $T_c$  и температурой  $T_n$ , при которой начинается рост сопротивления расслаиванию при увеличении температуры испытаний, наблюдается практически линейная связь (рис. 2). Близость этих температур отмечалась также для адгезионных соединений на основе эластомеров (полибутадиена, СКН-18 и СКН-40) в работе [12].

$T_n$  является температурой хрупкости соединений при расслаивании. Максимум сопротивления расслаиванию соответствует температуре механического стеклования  $T_{c^m}$  полимера. Близость  $T_n$  к  $T_c$  и  $T_{c^m}$  связана с тем, что расслаивание — это испытание при неравномерном отрыве с острым надрезом, т. е. высокой локальной концентрацией напряжений. При неравномерном отрыве в отсутствие надреза (например, при раскалывании [6])  $T_n$  значительно ниже  $T_c$ . Аналогичная ситуация наблюдается при одноосном растяжении аморфных полимеров с надрезом и без него [14]. Отсюда следует, что уменьшение концентрации напряжений приводит к появлению эффекта вынужденной эластичности при изотермических испытаниях (при температурах, близких к  $T_c$ ). Основным местом концентраторов напряжений на образцах без надреза является поверхность. Уменьшение площади свободной поверхности, например при адгезионном контакте полимера с твердым телом, способствует реализации эффекта вынужденной эластичности.

При больших скоростях расслаивания  $T_n$  может оказаться выше  $T_c$ . Рост сопротивления расслаиванию в интервале  $T_n - T_{c^m}$  определяется уменьшением концентрации напряжений, обусловленных внешней нагрузкой, в зоне расслаивания (в вершине трещины) вследствие реализации эффекта вынужденной эластичности и соединения створок трещины ориентированным полимером. Следует отметить, что внутренние термические напряжения в адгезионном соединении, по-видимому, не оказывают значительного влияния на сопротивление расслаиванию, так как характер температурной зависимости сопротивления расслаиванию и внутренних напряжений не является антибатным. В стеклообразном состоянии внутренние напряжения уменьшаются при увеличении температуры, а в высокоэластическом они незначительны и практически не зависят от температуры.

При температурах, соответствующих максимумам сопротивления расслаиванию, абсолютные значения сопротивления расслаиванию соедине-

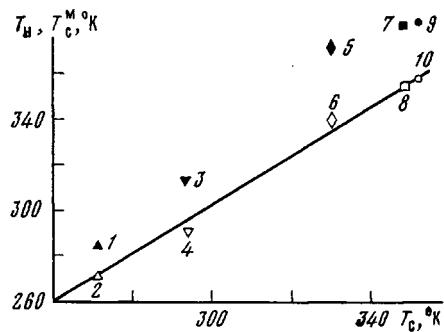


Рис. 2. Связь  $T_n$  (светлые точки) и  $T_{c^m}$  (темные точки) с  $T_c$  для различных аморфных полимеров:

1 — пентапласт; 2 — поликаапронид; 3, 4 — поливинилбутириль; 5, 6 — поливинилбутириль; 7, 8 — полиэтилентерефталат; 9, 10 — эпоксидная композиция

ний для различных полимеров, находящихся в аморфном состоянии, различаются незначительно (не более 1 кН/м). Так, максимальное сопротивление расслаиванию для пентапласта составляет 4,8, поликапроамида — 4,7, эпоксидной смолы — 4,1, полиэтилентерефталата — 3,8 кН/м. Для адгезионных соединений ПЭ, закаленных между металлическими пластинами, охлажденными до температуры жидкого азота, сопротивление расслаиванию при температуре жидкого азота составляет 3,5—3,8 кН/м. Однако определить, является ли ПЭ в этих условиях аморфным, не удалось. При температурах стеклования исследуемых полимеров разница в значениях сопротивления расслаиванию соединений также составляет не более 1 кН/м. В то же время при одинаковых для всех соединений температурах испытаний значения сопротивления расслаиванию существенно различаются. Так, для температуры 310° К сопротивление расслаиванию соединений на основе поликапроамида составляет 4,7, полиэпоксида — 1,9, ПЭТФ — 1,2, пентапласта — 0,7 кН/м. То же самое наблюдается при комнатной температуре испытаний (288° К): сопротивление расслаиванию соединений на основе пентапласта составляет 4,0, полиэпоксида — 1,9, ПЭТФ — 1,2 кН/м.

Так как с увеличением полярности макромолекул температура стеклования полимеров увеличивается [8, 15], то влияние полярности на сопротивление расслаиванию соединений на основе полимеров, находящихся в аморфном состоянии, проявляется прежде всего в смещении максимума на температурной зависимости сопротивления расслаиванию в область более высоких температур испытаний. Поэтому увеличение полярности может привести как к уменьшению, так и к увеличению сопротивления расслаиванию, т. е. характер влияния полярности на сопротивление расслаиванию соединений зависит от температуры испытаний. Следовательно, в общем случае зависимость сопротивления расслаиванию адгезионных соединений от полярности аморфного полимера при комнатной температуре испытаний описывается кривой с максимумом, так как температуры стеклования неполярных полимеров лежат ниже комнатной температуры.

При кристаллизации полимера сопротивление расслаиванию адгезионных соединений существенно уменьшается, а максимум на температурной зависимости смещается в область более высоких температур и постепенно вырождается (рис. 1, кривые 1—7, 10—12). На температурной зависимости сопротивления расслаиванию кристаллического полимера максимум отсутствует (рис. 1, кривые 2, 5, 7, 12). Некоторое смещение максимума связано, по-видимому, с повышением температуры стеклования аморфных областей при увеличении степени кристалличности полимера, а его уменьшение — с уменьшением объемной доли аморфных областей и подавлением сегментальной подвижности. Известно, что температура стеклования повышается при увеличении степени кристалличности полимеров [46].

Степень влияния кристалличности полимера на сопротивление расслаиванию адгезионных соединений зависит от температуры испытания. Для температур испытаний ниже  $T_c$  переход от аморфного состояния полимера к кристаллическому незначительно изменяет сопротивление расслаиванию соединений, так как сегментальное движение в полимере подавлено из-за низкой температуры. При более высоких температурах кристаллизация может уменьшать сопротивление расслаиванию на порядок. Например, для адгезионных соединений пентапласта с металлом при температуре испытаний 288° К кристаллизация уменьшает сопротивление расслаиванию в 2—5 раз (рис. 1, кривые 3—5). При температурах, превышающих  $T_c$  полимеров, может происходить кристаллизация в процессе испытаний, и при одинаковой температуре некоторые аморфные в исходном состоянии полимеры могут оказаться закристалзованными. Например, при температуре 290° К пентапласт кристаллизу-

ется в течение нескольких часов, а при 350° К – несколько минут [17]. У ПЭ и других линейных неполярных полимеров температура стеклования лежит значительно ниже комнатной [14], и они самопроизвольно кристаллизуются при этой температуре. При кристаллизации сопротивление расслаиванию соединений ПЭ с металлом уменьшается [18]. Одной из причин низких значений сопротивления расслаиванию адгезионных соединений на основе неполярных кристаллизующихся полимеров является то обстоятельство, что эти полимеры практически невозможно получить и сохранить аморфными при обычных температурах испытаний. Для аморфного ПЭТФ температура стеклования составляет 345–350° К [16] и кристаллизация при комнатной температуре невозможна. Для аморфного поликарбоната температура стеклования близка к комнатной (293° К) [19]. Учитывая эти обстоятельства, при выяснении вопроса влияния полярности макромолекул на сопротивление расслаиванию металлополимерных соединений следует сопоставлять соединения с одинаковой степенью и типом упорядоченности полимеров. Так как это невозможно из-за сложности кристаллической структуры полимеров, то следует сравнивать полимеры, находящиеся в аморфном состоянии. Практически всегда можно подобрать такую температуру испытаний, при которой адгезионные соединения на основе менее полярного полимера будут обладать большим сопротивлением расслаиванию, чем соединения на основе более полярного, или наоборот. Сопоставление значений сопротивления расслаиванию адгезионных соединений полимеров при одинаковой температуре испытаний может дать ценную информацию об эксплуатационных свойствах соединений, но не является верным при оценке их возможностей. Правильнее сравнивать полимеры при эквивалентных состояниях, например при температурах структурного или механического стеклования, соответствующих максимумам сопротивления расслаиванию, а также при приведенных к ним температурах. В этих условиях сопротивление расслаиванию адгезионных соединений полимеров с металлами различается менее существенно, чем при одинаковой температуре, так как коэффициенты упаковки и молекулярная подвижность различных полимеров при характеристических температурах близки. Например, при температуре стеклования коэффициент упаковки макромолекул, характеризующий свободный объем, для различных полимеров примерно равен 0,667 [20]. Следует отметить, что, согласно работе [21], концепция изо-свободного объема хотя и является физически разумной, но она ограничена.

Для полимеров и адгезионных соединений на их основе [1, 2, 5, 8] справедлив принцип температурно-временной (или температурно-скоростной) аналогии. Известно, что состояния стеклования полимера можно достичнуть либо уменьшением температуры испытаний (структурное стеклование), либо увеличением скорости деформации (механическое стеклование). Следовательно, при сопоставлении экспериментальных данных по сопротивлению расслаивания адгезионных соединений на основе различных полимеров, полученных при одинаковой температуре испытаний и скорости деформации, нарушается принцип температурно-скоростной аналогии. Максимальная прочность адгезионных соединений на основе различных полимеров при одинаковой скорости расслаивания достигается при различных температурах, а при одинаковой температуре испытаний – при различных скоростях расслаивания.

Аналогичная проблема существует при формировании адгезионных соединений. Для полимерного расплава оптимальной является определенная температура формирования адгезионного контакта, точнее, температура и время ее действия. Сравнивать можно только адгезионные соединения, полученные при оптимальных условиях. В технологии адгезионных соединений это обычно учитывается. Необходимо придерживаться такого же правила в технике разрушения этих соединений.

Следует отметить, что на температуру стеклования полимеров существенное влияние оказывает не только интенсивность межмолекулярного взаимодействия (например, полярность молекул), но и молекулярная масса (степень полимеризации и масса атомов), гибкость молекулярной цепи, наличие разветвлений, боковых групп и т. д. Например, температура стеклования увеличивается при увеличении степени полимеризации (спивки) и жесткости цепи [7, 15, 22]. Так как с температурой стеклования связано положение максимума на температурной зависимости сопротивления расслаиванию адгезионных соединений, то характер влияния степени спивки на сопротивление расслаиванию металлополимерных соединений зависит от температуры испытаний [7]. Расчетная формула, суммирующая вклад в процесс стеклования различных факторов (полярных групп, гибкости звеньев и т. д.), дана в работе [22].

Положение о том, что сопротивление расслаиванию выше у адгезионных соединений на основе более полярных полимеров, по-видимому, справедливо для стеклообразного и кристаллического состояния полимеров в адгезионных соединениях, когда сегментальное движение подавлено, а также для высокоэластического состояния, если сопротивление расслаиванию фиксируется при малой скорости (квазиравновесное сопротивление расслаиванию). В этих случаях оно уменьшается при увеличении температуры испытаний.

Вышеизложенное позволяет с новых позиций подойти также к вопросу о влиянии окислительных реакций на сопротивление расслаиванию адгезионных соединений. Известно, что зависимость сопротивления расслаиванию адгезионных соединений неполярных и слабополярных полимеров (ПЭ, ПП, пентапласта и т. д.) с металлами от времени и температуры окисления, концентрации перекисных соединений (катализаторов окисления) и других факторов, с которыми связана скорость и степень окислительных превращений в полимере, описывается кривыми с максимумом. Это связывают с переходом адгезионного типа разрушения в когезионный вследствие увеличения адсорбционной активности макромолекул и уменьшением когезионной прочности полимера из-за окислительной деструкции макромолекул [1, 2, 23]. Однако при окислении наблюдается не только деструкция макромолекул и появление полярных кислотододержащих групп, но и уменьшение кристалличности полимера вплоть до полной аморфизации [24] вследствие спивки макромолекул и появления нерегулярностей в их строении. Как видно из рис. 1 (кривые 1—7) при аморфизации кристаллических полимеров на температурной зависимости сопротивления расслаиванию адгезионных соединений на их основе появляется максимум, который с увеличением степени аморфности полимера увеличивается. При увеличении полярности полимера максимум сопротивления расслаиванию смещается в область более высоких температур. Отсюда следует, что в появлении максимума на зависимости сопротивления расслаиванию соединений при постоянной температуре испытаний и увеличении степени окисления неполярного кристаллического полимера определенную роль может играть аморфизация полимера (например, в слое, граничащем с подложкой), а также изменение температуры стеклования аморфных областей, т. е. релаксационные явления. В случае определяющего вклада аморфизации полимера в увеличение сопротивления расслаиванию соединений степень окисления, необходимая для реализации максимума сопротивления расслаиванию, должна зависеть от температуры эксплуатации (испытаний).

Институт механики  
металлополимерных систем  
АН БССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971.
2. А. А. Берлин, В. Е. Васин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.

3. С. С. Вуюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
  4. Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, «Химия», 1975.
  5. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971.
  6. Ю. М. Малинский, В. В. Прокопенко, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 6, 1832, 1964.
  7. А. И. Егоренков, Н. И. Егоренков, Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 2, 34.
  8. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
  9. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшова, В сб. Адгезия полимеров, 1963, стр. 134.
  10. Н. И. Егоренков, Механика полимеров, 1975, 1104.
  11. С. С. Вуюцкий, Ю. И. Маркин, В. М. Горчакова, В. Е. Гуль, Ж. физ. химии, 37, 2027, 1963.
  12. А. И. Егоренков, Н. И. Егоренков, Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 4, 41.
  13. Н. И. Егоренков, Н. И. Тишков, Е. Н. Соколов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 5, 33.
  14. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972.
  15. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A13, 2733, 1971.
  16. И. И. Перепечко, В. А. Гричушкин, Высокомолек. соед., A15, 1016, 1973.
  17. Ю. А. Мулин, И. К. Ярцев, Пентапласт, «Химия», 1975.
  18. Н. И. Егоренков, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 124.
  19. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, «Химия», 1966.
  20. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 2067, 1976.
  21. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 47, 332, 1978.
  22. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
  23. Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, Докл. АН СССР, 210, 1148, 1973.
  24. Н. И. Егоренков, В. Н. Цыганок, В. А. Белый, Изв. АН БССР, серия физико-техн. наук, 1976, № 3, 126.
- 

## ON THE EFFECT OF POLYMER POLARITY ON THE PLY-SEPARATION RESISTANCE OF METAL-POLYMER COMPOSITIONS

*Egorenkov N. I.*

### Summary

The factors causing the ply-separation resistance of adhesional compounds of a metal with a polymer, i. e. polar substituents, crystallinity, decomposition temperature have been considered. The reasons of the change of the ply-separation resistance of adhesional compounds with the change of polarity and physical state of a polymer are discussed.

---