

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

1981

№ 3

УДК 541.64 : 539.3

## ПРОЧНОСТЬ И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ С МЕТАЛЛОМ И СТЕКЛОМ

*Егоренков Н.Н., Кузавков А.И.*

Изучено влияние времени формирования (окисления) полиолефиновых пленок (ПЭ, ПП) на алюминии и стекле на сопротивление расслаиванию и на характер разрушения адгезионных соединений (топография поверхностей разрушения, структурное и химическое состояние полимера). Установлено, что при расслаивании соединений наблюдаются разрушение макромолекул, структурные превращения полимера, а также пластическая деформация полимера и металла в зоне адгезионного контакта. Низкомолекулярные продукты термоокисления полиолефинов являются одной из основных причин уменьшения сопротивления расслаиванию и перехода к визуально адгезионному характеру разрушения.

Изучение характера разрушения адгезионных соединений полимеров имеет большое значение, так как позволяет, во-первых, правильно интерпретировать результаты прочностных испытаний (с точки зрения природы факторов, ответственных за сопротивление разрушению), а во-вторых, выбрать направление поиска методов увеличения прочности соединений. В настоящее время не существует единого мнения о характере разрушения адгезионных соединений полимеров, в том числе полиолефинов, с металлами и стеклом. Одни исследователи считают, что разрушение является адгезионным [1, 2], другие — когезионным [3, 4]. Экспериментальные данные показывают, что после контакта ПЭ с металлом и стеклом краевой угол смачивания водой поверхности субстратов близок к краевому углу смачивания ПЭ [5], а на поверхности стекла методом оптической спектроскопии обнаруживается тонкая пленка [6]. Наличие тонкой остаточной пленки ПЭ на поверхности металла после разрушения соединений, толщина которой увеличивается с увеличением температуры формирования адгезионного контакта, отмечено в работе [7]. Методом эллипсометрии также показано [4], что толщина остаточной пленки увеличивается с увеличением прочности адгезионного соединения ПЭ со сталью. Однако вопрос о том, является ли остаточная пленка полимерной или состоит из низкомолекулярных соединений (низкомолекулярных фракций ПЭ, продуктов термической и окислительной деструкции макромолекул, промышленных загрязнений ПЭ и т. д.), а также о том, является ли она сплошной или мозаичной, остается открытым. Отсутствуют данные о физико-химическом составе, топографии, структуре и степени деформирования материала остаточной пленки и о поверхности разрушения ПЭ.

Цель настоящей работы — изучение методом ИК-спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения и растровой электронной микроскопии свойств поверхностей субстратов (алюминий, стекло), а также полиолефинов (ПО) после разрушения адгезионных соединений с различной прочностью.

В экспериментах использовали ПЭ высокой плотности марки 21006-075 (ГОСТ 16338-70), изотактический ПП (МРТУ 6-05-115-67), алюминиевую фольгу толщиной 200  $\mu\text{м}$  марки А99 (ГОСТ 618-73), предметные стекла производства ГДР, порошковую окись алюминия с диаметром частиц <50  $\mu\text{м}$  марки ч.д.а. (МРТУ 09-2046-64).

Композиции из ПО и окиси алюминия получали механическим перемешиванием порошков. Из наполненных и ненаполненных ПО прессовали пленки толщиной 300–800 мкм при 425–440 (ПЭ) и 455–470 К (ПП). Время прессования составляло 60 с. С целью очистки от загрязнений алюминиевую фольгу предварительно протравливали в 5%-ном растворе NaOH, дважды промывали дистиллированной водой и высушивали при 370–375 К. Обезжиренные ацетоном пленки ПО наносили на фольгу или стекло и прогревали в термошкафу в среде воздуха при 423 и 453 (ПЭ), 453 К (ПП) в течение 0,12–20 кс. Полученные покрытия охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Адгезию ПО к металлу и стеклу оценивали методом отслаивания на машине ZP-40 при скорости 0,03 мм/с и характеризовали сопротивлением отслаиванию  $\sigma$  в кН/м. Для покрытий на алюминии отслаивали фольгу под углом 180°, а для покрытий на стекле — полимерную пленку под углом 90°. Топографию поверхностей ПО, металла и стекла после разрушения соединений изучали на электронном растровом микроскопе JSM-50A (Япония). Предварительно на анализируемые поверхности методом вакуумного термического напыления (установка ВУП-2К, разжение 5·10<sup>-2</sup> Па) наносили слой меди. Состояние поверхности металла и ПО изучали также методом ИК-спектроскопии многократно нагруженного полного внутреннего отражения (кристалл KRS-5,  $\theta=45^\circ$ , 14 отражений) на спектрофотометре UR-20. Для анализа использовали полосы поглощения 720, 731 и 1378 см<sup>-1</sup> (ПЭ) и 842, 998 и 1168 см<sup>-1</sup> (ПП). В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса поглощения 1460 см<sup>-1</sup>, соответствующая деформационным колебаниям CH<sub>2</sub>-групп в макромолекулах ПЭ и CH<sub>3</sub>-групп в макромолекулах ПП. Оптическую плотность полос поглощения рассчитывали, используя метод базисной линии. Для ПЭ определяли также отношение оптических плотностей полос 731 и 720 см<sup>-1</sup>.

На рис. 1 (кривые 1, 2, 8) представлены данные по влиянию времени формирования  $\tau_f$  адгезионного соединения алюминия с ненаполненным и наполненным 5 об.% окисью алюминия ПЭ. При увеличении  $\tau_f$  значения  $\sigma$  проходят через максимум, что связано с увеличением степени окисления ПЭ (при 420 К и выше нестабилизированный ПЭ не обладает заметным индукционным периодом окисления). Падение  $\sigma$  с увеличением  $\tau_f$  при температурах ниже 540 К в отсутствие окислительных реакций не наблюдается [8]. Увеличение температуры формирования (окисления) смещает максимум сопротивления расслаиванию в область меньших  $\tau_f$  (рис. 1, кривые 1, 8). Аналогичные закономерности характерны для адгезионных соединений ПП (рис. 1, кривые 13, 14).

При увеличении  $\tau_f$  соединений существенно изменяется характер их разрушения (рис. 2 и 3). Разрушение соединений сопровождается деформированием граничащего с субстратом слоя ПО с образованием микротяжей. Для малых  $\tau_f$  и низких значений  $\sigma$  практически все тяжи отрываются от поверхности субстрата и поверхность ПО оказывается покрытой системой куполообразных микровыступов (рис. 2, ж; рис. 3, ж). Образование тяжей свидетельствует о наличии мозаичной системы слабых и прочных мест адгезионного контакта, т. е. о том, что разрушение начинается одновременно в нескольких местах. При этом на поверхности субстрата методом растровой электронной микроскопии наличие остатков ПО не обнаруживается (рис. 2, б; рис. 3, б), т. е. реализуется адгезионный характер разрушения. Следует отметить, что при отслаивании алюминиевой фольги происходит сильное микродеформирование ее поверхностного слоя с образованием системы параллельных волн (гребешков), направленных перпендикулярно направлению отслаивания. Такие гребешки отсутствуют у исходной фольги, а также на поверхности фольги после расслаивания соединений с малой прочностью (рис. 2, а–д; рис. 3, а–д). Гребешки возникают при определенной величине  $\sigma$ , точнее при определенном соотношении  $\sigma$  и сопротивления текучести фольги, так как на поверхности медной фольги такой же толщины, обладающей значительно более высоким сопротивлением текучести, такие гребешки не обнаруживаются после разрушения адгезионного контакта с ПО. Не исключено, что при более высоких  $\sigma$  или при меньшей толщине медной фольги такие явления могут наблюдаться. При увеличении  $\sigma$  наблюдается разрыв тяжей: сначала отдельных, а затем большинства или всех (рис. 2,

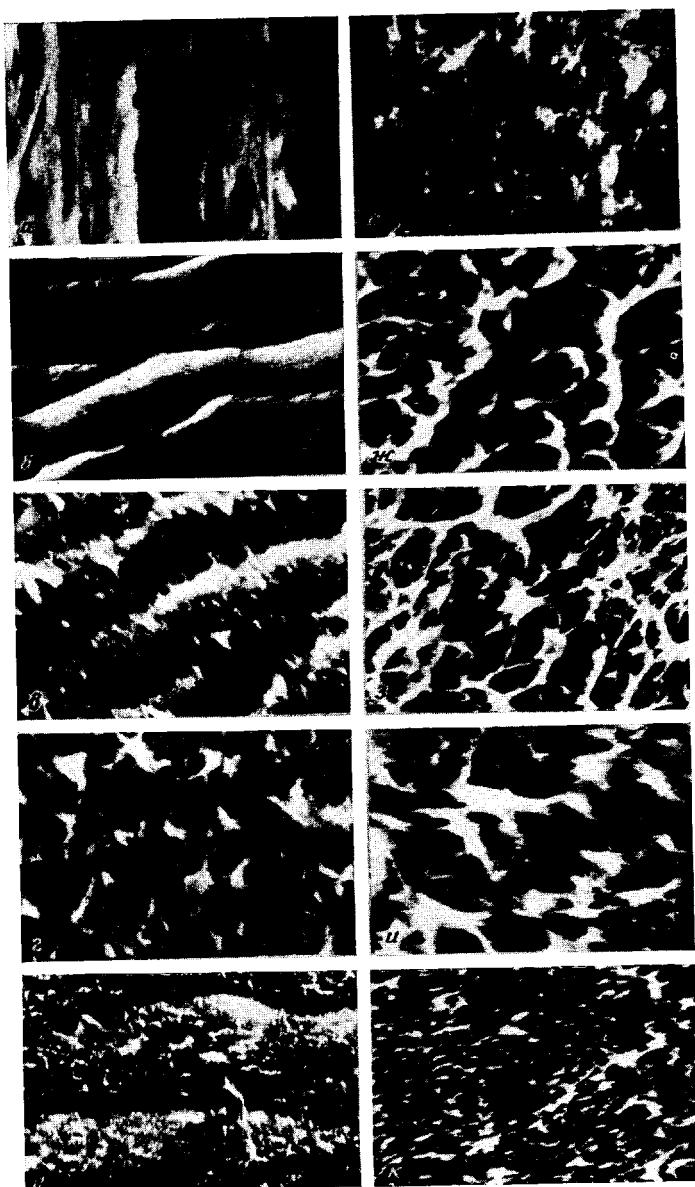


Рис. 2. Поверхности Al-фольги (*а–д*) и ПЭ (*е–к*) после механического разрушения адгезионных соединений ( $\times 3000$ ). Длительность контакта при 423К: *а, е* – 0,03; *б, ж* – 0,9; *в, з* – 3,6; *г, и* – 7,2; *д, к* – 18 кс

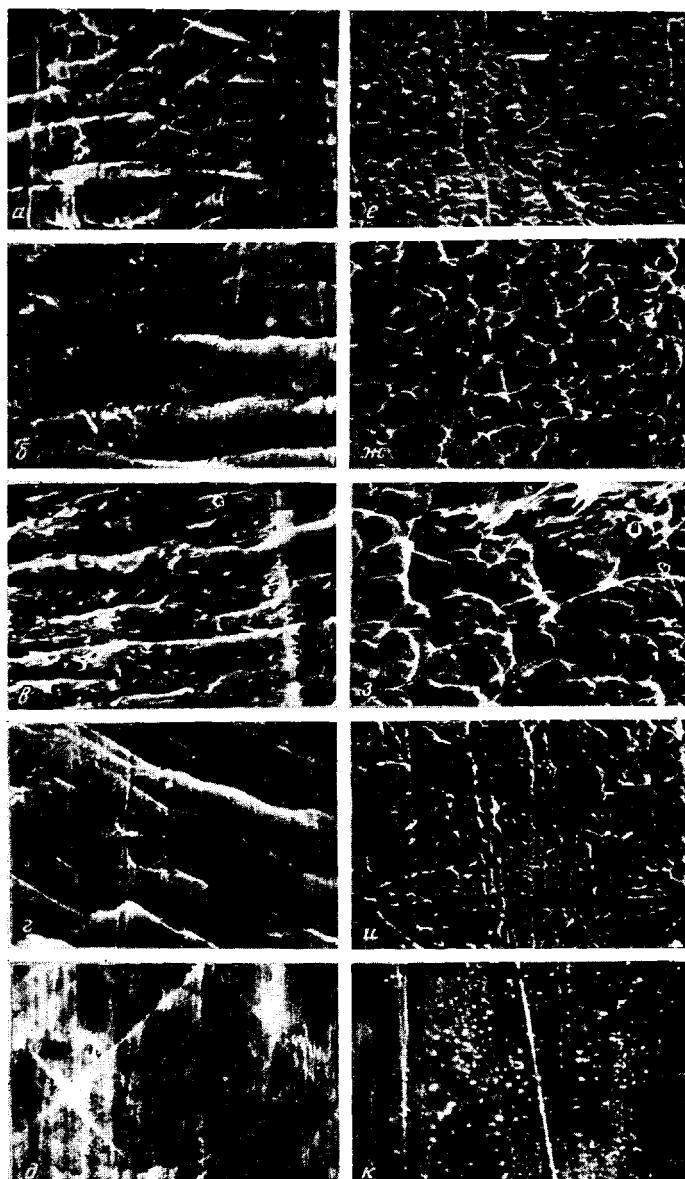


Рис. 3. И поверхности Al-фольги (*a*-*d*) и ПП, наполненного 5 об.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*e*-*k*), после механического разрушения адгезионных соединений ( $\times 1000$ ). Длительность контакта при 453К: *a*, *e* - 0,12; *b*, *f* - 0,3; *c*, *g* - 0,6; *d*, *h* - 1,2; *d*, *k* - 3,6 кс

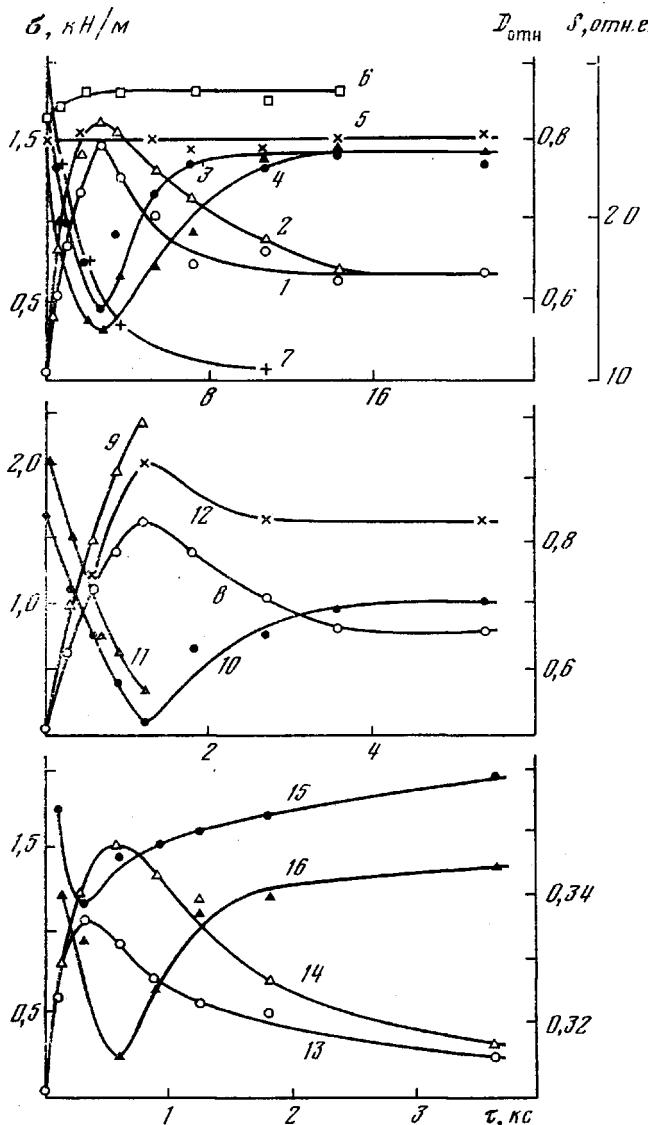


Рис. 1. Зависимость прочности  $\sigma$  адгезионных соединений с Al (1, 2, 8, 12–14) и стеклом (9), ПЭ (1, 2, 8, 9, 12) и ПП (13, 14) и относительной оптической плотности  $D_{\text{отн}}$  полос поглощения  $731 \text{ см}^{-1}$  (3–6, 10, 11) и  $1168 \text{ см}^{-1}$  (15, 16) от длительности термообработки покрытий  $\tau$  при 423 (1–6) и 453К (8–16): 1, 3, 8–12 – немодифицированный ПЭ; 2, 4 – ПЭ, содержащий 5 об. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 13, 15 – немодифицированный ПП; 14, 15 – ПП, содержащий 5 об. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изменение  $D_{\text{отн}}$  для ПЭ (3, 4, 10, 11) и для ПП (15, 16) после механического разрушения адгезионных соединений с Al, после растворения Al-фольги в щелочи (5), при термообработке покрытия на кристалле KRS-5 (6); 7 – интегральная площадь пика отражения атомов Pb от поверхности ПЭ для кривой 5. Толщина пленок ПЭ – 300, ПП – 500  $\mu\text{m}$

$\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $u$ ; рис. 3,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ). Происходит переход к визуально смешанному, а затем когезионному типу разрушения. Смешанный тип разрушения характерен для восходящей ветви зависимости  $\sigma$  от  $\tau_\phi$ . Для  $\sigma_{\max}$  имеет место когезионный характер разрушения, что видно при использовании растрогового электронного микроскопа; при осмотре поверхности фольги невооруженным глазом остатки ПО на субстрате незаметны. При уменьшении  $\sigma$  за максимумом предразрывные деформации ПО в зоне расслаивания уменьшаются, поверхность ПО и фольги после разрушения соединений

становится более гладкой, хотя на поверхности фольги остается тонкая пленка ПО (рис. 2,  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ; рис. 3,  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $u$ ,  $k$ ). Для соединений ПЭ с фольгой, полученных при длительном  $\tau_{\phi}$  ( $\geq 18,0$  кс), наблюдается местами оголение поверхности металла (адгезионный характер разрушения при анализе методом растровой микроскопии). Для адгезионных соединений ПП это проявляется четче: для больших  $\tau_{\phi}$  ( $\geq 1,8$  кс) на поверхности металла небоуженным глазом, а также микроскопическим методом не обнаруживается остатков ПО и гребешков-волн, а поверхность ПП после разрушения является гладкой (рис. 3,  $\delta$ ,  $k$ ) (рис. 2, 3 см. вклейку).

Переход от когезионного к адгезионному характеру разрушения обусловлен следующими обстоятельствами. При окислении ПЭ и ПП (особенно) образуется большое количество низкомолекулярных жидких и газообразных продуктов окислительной деструкции макромолекул (карбоновые кислоты, спирты, вода и т. п.). Часть этих соединений испаряется в окружающую среду, а часть диффундирует в полимер и концентрируется в зоне адгезионного контакта, пластифицируя граничный слой ПО, вытесняя макромолекулы с поверхности металла и уменьшая  $\sigma$ . Для катализически активных металлов (сталь, свинец и т. д.) может наблюдаться сильная деструкция граничащего с ним слоя ПО. Для неактивных и малоактивных субстратов (стекло, алюминий и т. д.) низкомолекулярные продукты преимущественно образуются в поверхностном слое ПО, контактирующем с воздухом, затем диффундируют в зону адгезионного контакта [9]. Полярность граничащего с субстратом слоя ПО увеличивается при окислении в результате как образования полярных групп в этом слое, так и диффузии туда полярных низкомолекулярных продуктов окисления. Зависимость полярности граничащего с субстратом слоя от времени окисления описывается восходящей кривой с насыщением [10, 11].

Весьма чувствительным к наличию на поверхности ПО полярных групп является метод конденсации термически распыленных атомов [12]. Данные, полученные этим методом (рис. 1, кривая 7), подтверждают данные, полученные методами ИК-спектроскопии [10] и краевого угла [11].

При разрушении адгезионных соединений наблюдаются структурные изменения в граничных слоях ПО, обусловленные деформационными процессами. На рис. 1 (кривые 3, 4, 10, 11) показано изменение отношения оптической плотности полосы поглощения  $731 \text{ см}^{-1}$ , характерной для кристаллической фазы ПЭ, к оптической плотности полосы  $720 \text{ см}^{-1}$ , характеризующей его кристаллическую и аморфную фазу [13], для граничных слоев ПЭ после разрушения соединений с алюминием и стеклом в зависимости от  $\tau_{\phi}$ . Независимо от характера разрушения соединений, чем выше  $\sigma$ , тем меньше величина отношения оптических плотностей этих полос (рис. 4, кривые 1, 2). Аналогичные закономерности характерны для адгезионных соединений ПП (рис. 1, кривые 15, 16; рис. 4). Это явление связано с деформацией ПО в процессе расслаивания, так как при стравливании фольги в щелочи без механического разрушения соединений таких изменений в граничных слоях не наблюдается (рис. 1, кривая 5). Не наблюдается этих изменений также в случае формирования ПО-покрытий непосредственно на поверхности кристалла KRS-5 (рис. 1, кривая 6). Следует отметить, что изменения, обусловленные процессом разрушения, обратимы; при отжиге ПО при 373 К они практически исчезают. Указанные изменения могут быть связаны с изменением кристалличности, ориентационными явлениями и другими структурными превращениями. Ориентационные эффекты несомненно имеют место, так как при разрушении наблюдается сильная вытяжка полимера в граничном слое (рис. 2,  $\varepsilon$ – $u$ ).

Исследования в поляризованном свете ( $\pi$ - и  $\sigma$ -поляризация) поверхности пленок ПО после разрушения адгезионных соединений показали, что характер изменения оптической плотности полосы кристалличности  $731 \text{ см}^{-1}$  (ПЭ) и полос регулярности  $842, 998$  и  $1168 \text{ см}^{-1}$  (ПП) [14] ана-

логичен характеру их изменения при исследовании в неполяризованном ИК-свете. По-видимому, структурные превращения ПО при разрушении адгезионного соединения связаны не только с ориентацией, но и с изменением их кристалличности.

Сопоставляя данные работ [15] и [16], можно сделать вывод о том, что чем ниже кристалличность полимера (ПЭ) до разрушения, тем выше  $\sigma$  (рис. 5). Закалка ПЭ-покрытий (аморфизация ПЭ) способствует увеличению  $\sigma$  [17]. С учетом полученных нами данных, по-видимому, справедливо более общее утверждение: чем ниже кристалличность в момент разрушения, тем выше  $\sigma$ . При этом в основе эффекта увеличения  $\sigma$  может лежать способность ПО к деформации. Чем выше кристалличность, тем

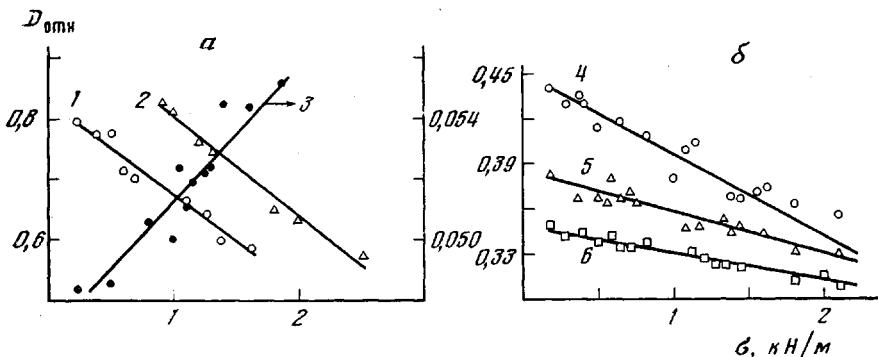


Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности от прочности адгезионных соединений ПЭ с Al (1, 3) и со стеклом (2) (a) и ПП с Al (6) (б). Полосы поглощения,  $\text{cm}^{-1}$ : 1, 2 – 731; 3 – 1378; 4 – 842; 5 – 998; 6 – 1168

меньше деформативность и соответственно меньше площадь, воспринимающая нагрузку при расслаивании, т. е. меньше разрушающая нагрузка.

При разрушении адгезионных соединений ПО с металлами происходит разрушение макромолекул (независимо от характера разрушения соединений). Об этом свидетельствует увеличение концентрации  $\text{CH}_3$ -групп при увеличении  $\sigma$  (рис. 4, a, кривая 3). Эти группы являются продуктом превращений свободных радикалов, образующихся при разрушении полиолефинов [18].

Применение метода ИК-спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения для исследования поверхности субстратов после разрушения адгезионных соединений показывает, что на них практически всегда обнаруживаются остатки полимера (рис. 6), включая те случаи, когда растровой микроскопией фиксируется адгезионный характер разрушения (рис. 6, кривые 2, 7; рис. 2, б; рис. 3, а, б). Определение характера разрушения соединений зависит, следовательно, от метода исследования поверхности разрушения, т. е. имеет относительный характер. Чем он менее чувствителен, тем более «адгезионным» является характер разрушения. Следует, однако, отметить, что все промышленные полимеры полидисперсны по молекулярной массе и содержат значительное количество низкомолекулярных гомологов, т. е. соединений, по химическому составу идентичных макромолекулам полимера. В этом случае метод краевого угла смачивания, метод ИК-спектроскопии (при использовании отдельных полос поглощения) и многие другие методы оценки характера разрушения не позволяют выявить, разрушается ли соединение по полимеру (макромолекулам) или по слабому граничному слою его низкомолекулярных гомологов. В последнем случае определение характера разрушения (адгезионный, когезионный) теряет строгость. По отношению к полимеру (макромолекулам) это адгезионный тип разрушения, а по отношению к соединению в целом – когезионный. Известно, что характер

разрушения зависит от молекулярной массы связующего. С уменьшением степени полимеризации наблюдается переход от «адгезионного» характера разрушения к когезионному [19]. Для полидисперсного по молекулярной массе связующего характер разрушения соединений следует, в принципе, определять для каждой молекулярной массы, так как в процессе образования соединения, как правило, равномерность распределения различных гомологов в объеме полимера нарушается. По-видимому, целесообразно ввести понятие «границного» типа (характера) разрушения,

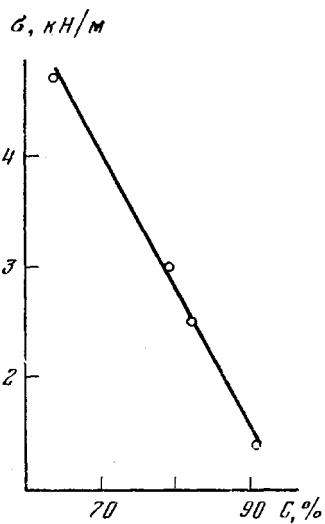


Рис. 5

Рис. 5. Связь кристалличности  $C$  с прочностью адгезионных соединений  $\sigma$  полиолефинов со сталью (по данным работ [15, 16])

Рис. 6. ИК-спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения поверхности Al-фольги после механического разрушения адгезионных соединений ПЭ с Al (7–10) и ПП с Al (2–5). Длительность термообработки: при 453К – 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 1,2; 5 – 2,7  $\mu\text{s}$ ; при 423К – 7 – 0,9; 8 – 2,7; 9 – 5,4; 10 – 10,8  $\mu\text{s}$ ; 1 – спектр KRS-5, 6, 11 – спектры ПП и ПЭ соответственно

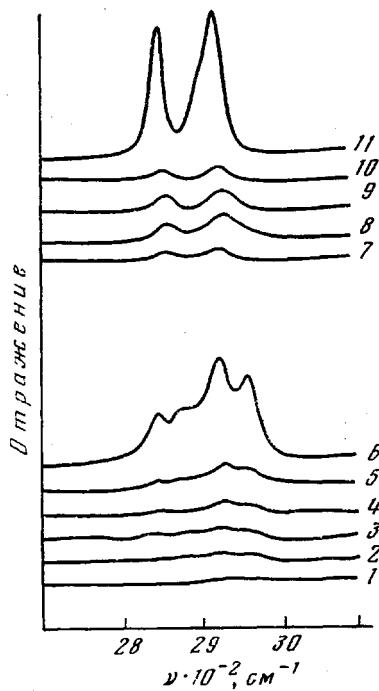


Рис. 6

когда разрушение локализуется у границы раздела материалов, но не проходит непосредственно по ней.

Таким образом, при разрушении методом расслаивания адгезионных соединений полиолефинов с металлом и стеклом, полученных при оптимальных термических режимах формирования в среде воздуха, наблюдаются значительные пластические деформации контактирующих слоев полимера и металла, а характер разрушения является когезионным (границным).

В заключение авторы выражают благодарность О. В. Холодилову и А. В. Рогачеву за помощь при оценке состояния поверхности металлов и полиолефинов после разрушения адгезионных соединений методами растровой электронной микроскопии и конденсации термически распыленных атомов.

Институт механики металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию  
21 I 1980

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вуюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
2. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
3. J. J. Bikerman, The Science of Adhesive Joints, N. Y., 1968.
4. Л. Я. Маллерс, М. М. Калинин, Высокомолек. соед., A18, 1061, 1976.
5. Н. И. Егоренков, Кандидатская диссертация, Гомель, Ин-т механики металлоополимерных систем АН БССР, 1970.
6. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971.
7. Кагитипе Nakao, Shigemasa Sawada, J. Adhesion, 3, 79, 1971.
8. Н. И. Егоренков, Н. И. Тишков, Механика полимеров, 1977, № 5, 933.
9. Н. И. Егоренков, А. И. Кузавков, Высокомолек. соед., A22, 2498, 1980.
10. Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, А. И. Кузавков, Докл. АН БССР, 20, 417, 1976.
11. Л. Я. Маллерс, Г. А. Зельцерман, А. В. Виксне, М. М. Калинин, Высокомолек. соед., A17, 551, 1975.
12. А. М. Красовский, О. И. Палий, А. В. Рогачев, Докл. АН БССР, 20, 1018, 1976.
13. Инфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. И. Деханта, «Химия», 1976.
14. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, М. М. Чирков, Высокомолек. соед., A10, 1092, 1968.
15. А. В. Виксне, Кандидатская диссертация, Рига, РПИ, 1977.
16. А. Л. Гольденберг, П. А. Ильченко, А. Г. Сирога, Е. П. Рябиков, Л. Ф. Куликовская, Пласт. массы, 1962, № 6, 8.
17. Н. И. Егоренков, В кн. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 124.
18. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттергрень, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, № 3, 387.
19. А. И. Егоренков, Н. И. Егоренков, Лакокрасочные материалы и их применение, 1978, № 2, 34.

---

## THE STRENGTH AND THE CHARACTER OF RUPTURE OF ADHESIONAL COMPOSITES OF POLYOLEFINES WITH METAL AND GLASS

*Yegorenkov N. I., Kuzavkov A. I.*

### Summary

The influence of the time of formation (oxidation) of polyolefines films (PE, PP) on aluminium and glass on the ply-separation resistance and on the character of the rupture of adhesional composites (topography of the rupture surfaces, structural and chemical state of a polymer) has been studied. The macromolecules rupture, structural transformations of a polymer as well as the plastic deformation of polymer and metal in a zone of adhesional contact during the ply-separation of compounds were observed. The formation of low-molecular products of the polyolefines thermooxidation is one of the main reasons of decreasing of the ply-separation resistance and transition to the visible adhesional character of the rupture.

---