

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

*Арсланов В. В., Черезов А. А., Чалых А. Е.,
Огарев В. А.*

Важное место в адгезии полимеров к металлам занимает надмолекулярная структура граничного слоя адгезива. Однако несмотря на интенсивные исследования, до сих пор остаются невыясненными вопросы, связанные с истоками возникновения слоев с измененной относительно объема структурой при формировании межфазного контакта. Неясна также роль этого изменения в упрочнении адгезионных соединений. Решение указанных проблем и явилось целью настоящего исследования.

В качестве адгезивов были выбраны полимеры, принадлежащие к различным классам: неполярный, кристаллизующийся нестабилизированный ПЭ высокой плотности $M_v=1 \cdot 10^5$ и полярная эпоксидная смола ЭД-20, отверждавшаяся полиэтиленом-полиамином. Субстратом служил титан марки ВТ1-0. Формирование склеек проводили по методике, описанной в работах [1, 2]. Адгезионную прочность измеряли методом нормального отрыва со скоростью 15 мм/мин.

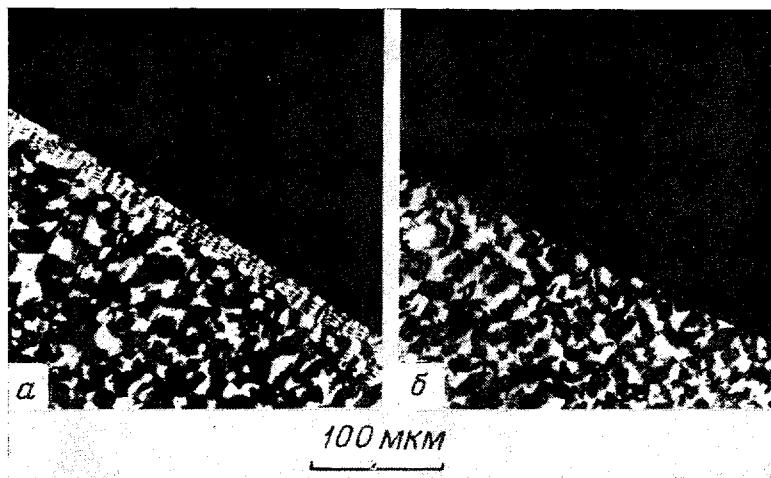


Рис. 1. Структура ПЭ, закристаллизованного в контакте с высоко- (а)
и низкоэнергетической поверхностью титана (б)

Перед нанесением адгезивов титан подвергали следующей обработке [2]: 1) травление в смеси плавиковой и азотной кислот; 2) сернокислотное травление; 3) тонкостойное анодирование в 18%-ном растворе серной кислоты; 4) травление в щелочном растворе перекиси водорода; 5) фосфатно-фторидная обработка. Исследовали свойства поверхности субстрата, а именно шероховатость (на профилографе-профилометре), пористость (методом наполнения в минеральном масле), химический и фазовый состав (на электронографе ЭР-100), энергетическое состояние (по ее смачиванию низкомолекулярными жидкостями).

Структуру граничного слоя полимеров определяли на электронном микроскопе УЭМВ-100К, путем просмотра тонких (10–15 мкм) поперечных срезов адгезионного шва в поляризованном свете и с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения на спектрофотометре UR-20 с использованием призмы KRS-5 (угол 45°, количество отражений 14). Внутренние напряжения исследовали консольным методом. Степень кристалличности ПЭ измеряли на градиентной колонке (водно-изопропанольная смесь).

Исследование влияния обработки поверхности титана на адгезионную прочность показало (таблица), что независимо от природы использованного адгезива обработка по методикам 4 и 5 позволяет в 2 раза повысить прочность склеивания по сравнению с обработкой по методикам 1–3. Для выяснения причины такого различия были определены параметры поверхности субстрата, которые могут оказывать влияние на прочность сцепления в системе металл — полимер. Из таблицы видно, что изменением шероховатости и пористости, химического, фазового состава поверхности титана не удается объяснить причину обнаруженного эффекта. Пря-
Влияние способа обработки поверхности титана на характеристики его поверхности и прочность сцепления с ПЭ и ЭД-20

Метод обработки, №	Параметр шероховатости, мкм	Объем поглощенного масла $V \cdot 10^4$, см 3 /см 2	Химический состав поверхности пленки	Краевой угол воды, град	Адгезионная прочность, МПа	
					ПЭ	ЭД-20
1	0,18	0,25	TiO ₂ (анатаз)	55	10±1	50±10
2	0,22	0,25	TiH	48	10±1	50±10
3	0,20	0,28	TiH	50	10±1	50±10
4	0,18	0,25	TiO ₂ (рутит)	0	20±1,5	85±15
5	0,20	0,29	TiH	0	20±1,5	85±15

мая корреляция наблюдается между энергетическими и адгезионными свойствами. Применение метода смачивания показывает, что обработка по методам 4 и 5 формирует высокoenергетическую поверхность титана, на которой все использованные контрольные жидкости растекаются полностью (в качестве примера в таблице приведены значения краевых углов воды). После обработки по методам 1–3 формируется низкоэнергетическая поверхность, которая смачивается ограниченно.

С целью установления пути, по которому осуществляется связь энергетических и адгезионных свойств титана, были проведены ИК-спектроскопические исследования суспензий поверхностных пленок титана после обработки по методикам 3 и 4. Эти исследования показали, что лучшее смачивание поверхностей титана после обработки по методикам 4 и 5 обусловлено увеличением содержания на них полярных гидроксильных групп. Однако объяснить повышенную адгезионную прочность склеивания в этом случае только увеличением числа (или интенсивности) адгезионных взаимодействий нельзя, так как это объяснение предполагает наличие адгезионного (т. е. строго по межфазной границе) характера разрушения. В нашем же случае, как показали микроскопические исследования, во всех изученных склейках отрыв носит когезионный (пограничному слою полимера) характер. Это значит, что причину обнаруженного различия в адгезионной прочности следует искать в изменении надмолекулярной структуры граничных слоев полимерных адгезивов.

Обратимся к системе Ti — ПЭ. Согласно имеющимся сведениям [3], высокая поверхностная энергия подложки должна оказывать влияние на характер кристаллизации и на размеры надмолекулярных образований кристаллизующихся полимеров. Действительно, исследование поперечных срезов адгезионного шва (рис. 1) показало, что граничный слой ПЭ, закристаллизованного в контакте с высокоэнергетической поверхностью титана, обладает ориентированной, транскристаллической структурой, заметно отличающейся от сферолитной структуры массы полимера (рис. 1, а). При кристаллизации в контакте с низкоэнергетической поверхностью титана такой транскристаллический слой отсутствует (рис. 1, б).

Изменение структуры граничного слоя ПЭ под влиянием высокоэнергетической поверхности титана при формировании адгезионного контакта

еще не раскрывает механизм упрочнения системы в целом. Имеются сведения [4], что увеличение прочности сцепления (метод отслаивания) частично-кристаллических полимеров, обладающих транскристаллической структурой, с металлами обусловлено, во-первых, уменьшением внутренних напряжений, а во-вторых, большей деформируемостью транскристаллического слоя вследствие его более рыхлого строения. Однако измеренные нами внутренние напряжения в ПЭ при наличии и в отсутствие транскристаллического слоя совпадают в широком интервале температур (-70 – 20°) и составляют при 20° 4,0 МПа (рис. 2). Этот факт можно объяснить тем, что в частично-кристаллических полимерах усадочные напряжения определяются степенью их кристалличности [5], которая, как показали наши исследования на градиентной колонке, в обоих вышеуказанных случаях одинакова и равна 69%. Последние результаты, указывающие на одинаковую плотность упаковки ориентированного слоя ПЭ и его массы, согласуются с данными работы [6] и не позволяют объяснить увеличение адгезионной прочности при наличии транскристаллического слоя с точки зрения представлений, развитых в работе [4].

Различие в прочности сцепления ПЭ с высоко- и низкоэнергетической поверхностью титана может быть объяснено на основании результатов анализа структур граничных слоев полимера. Рассмотрим адгезионное соединение со структурой полимера, в котором отсутствует транскристаллический слой. В этом случае поверхностный слой металла — полимер (I) будет наиболее слабым местом, по которому произойдет разрушение, поскольку дефекты, имеющиеся на границах отдельных сферолитов [7], сосредоточены в одной плоскости. В то же время в объеме полимера эти дефекты распределены достаточно равномерно.

При наличии ориентированной структуры в адгезионном соединении можно выделить две границы: металл — транскристаллический слой (II) и транскристаллический слой — масса полимера (III). Так как транскристаллический слой представляет собой совокупность плотноупакованных ламелей, растущих от поверхности подложки и располагающихся перпендикулярно к ней [8], можно ожидать, что на границе II количество аморфных участков, которые рассматриваются [9] как дефекты частично-кристаллических полимеров, будет понижено по сравнению с границей I, а прочность — соответственно повышена.

Переход транскристаллического слоя в объем полимера (граница III) осуществляется постепенно, поэтому дефекты распределяются равномерно по переходной зоне, прочность которой должна не сильно отличаться от когезионной прочности полимера.

Для подтверждения этого предположения были сняты ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок ПЭ, контактировавших с низко- и высокоэнергетической поверхностью титана (металл удаляли растворением). Сопоставление интенсивностей полос 730 (полоса поглощения метиленовых групп в кристаллической части ПЭ [10]) и 720 см^{-1} (соответствующая полоса в аморфной части [10]) показало, что интенсивность первой полосы заметно превосходит интенсивность второй на границе II и практически совпадает с ней на границе I.

Результаты исследований структуры полимерного шва после отрыва также согласуются с предложенным механизмом упрочнения склеек путем формирования приповерхностного транскристаллического слоя. Микроскопический анализ показал, что в случае низкой прочности разрушение

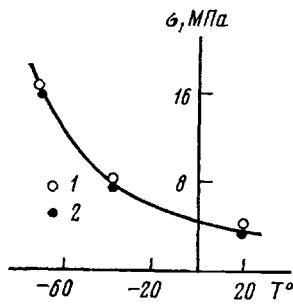


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений σ в системе ПЭ — Ti от температуры испытаний для высоконапряженной (1) и низконапряженной (2) поверхности титана

всегда происходит по приповерхностному слою I. Для образцов с высокой прочностью разрушение может происходить по обоим слоям, располагающимся на границах II и III. Последнее обстоятельство указывает на практически одинаковую прочность слоев II и III, приближающуюся к когезионной прочности ПЭ (25,0 МПа).

Следовательно, независимо от абсолютной величины прочности адгезионных соединений разрушение носит когезионный характер по граничным слоям, свойства которых определяются особенностями структурообразования.

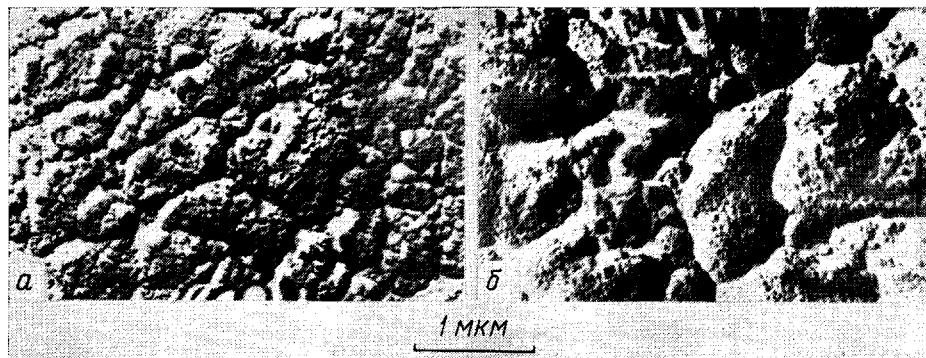


Рис. 3. Микрофотографии реплик с поверхности ЭД-20, отверженной в контакте с высоко- (а) и низкоэнергетической поверхностью титана (б)

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что увеличение прочности сцепления в адгезионных соединениях титан — ПЭ при обработке титана по методам 4 и 5 обусловлено формированием транскристаллического граничного слоя полимера. Установлено также, что изменение структуры этого слоя вызвано воздействием высокоэнергетической поверхности титана на структурообразование при контактной кристаллизации ПЭ. Причина же упрочнения адгезионных соединений, содержащих транскристаллический слой, заключается в уменьшении количества аморфных участков частично-кристаллического полимера в приповерхностном слое, по которому происходит разрушение.

Для изучения механизма увеличения прочности сцепления ЭД-20 с высокоэнергетической поверхностью титана были проведены электронно-микроскопические исследования реплик с поверхности полимера, отверженного в контакте с поверхностями титана после их обработки. Как видно из рис. 3, б, слой полимера, граничащий с низкоэнергетической поверхностью титана, имеет зернистую структуру с размерами зерен ~ 6000 Å в диаметре. В противоположность этому структура полимера, показанная на рис. 3, а, более мелкодисперсна. Причина наблюдаемых различий в структурах граничных слоев эпоксидной смолы заключается в следующем.

Известно [11], что формирование полимерной трехмерной сетки проходит через стадию образования микрогетерогенных областей с размерами коллоидных частиц. При отверждении за счет внутри- и межмолекулярных реакций формируются глобулы (области с повышенной степенью сшивания). Эти глобулы соединены между собой проходными цепями или слабосшивыми зонами [11]. Результаты наших исследований, а также лит. данные [12, 13] указывают на то, что при структурообразовании первичные микрогетерогенные области могут агрегироваться с образованием более крупных частиц, отличающихся по размеру от первичных глобул на порядок и более. На данном (втором) этапе структурообразования ЭД-20 проявляется специфическое воздействие высокоэнергетической поверхности титана, заключающееся в формировании более

мелкодисперсной надмолекулярной структуры полимера. Механизм этого воздействия состоит в том, что увеличение количества элементарных взаимодействий между макромолекулами, входящими в глобулы, и поверхностью титана (содержащей повышенную концентрацию полярных групп) препятствует образованию зернистой структуры. В итоге в граничном слое формируется более однородная структура, чем в случае системы ЭД-20 — низкоэнергетическая поверхность титана.

Этот механизм останется также в силе, если учесть возможность селективной адсорбции одного из компонентов композиции (эпоксидной смолы или отвердителя). Большинство исследователей считает, что на оксидах металлов в первую очередь адсорбируются амины [14, 15]. Очевидно, для компенсации избыточной свободной энергии высокоенергетической поверхности требуется адсорбция большего количества амина. Избыток отвердителя приводит к тем же эффектам, что и повышенное содержание полярных групп на поверхности подложки.

Участки эпоксидной смолы, располагающиеся между зернами, обладают наиболее низкой плотностью сшивки, а значит, и меньшей когезионной прочностью, что является причиной снижения прочности таких склеек.

Таким образом, поверхность титана оказывает существенное влияние на структуру граничного слоя адгезива независимо от его природы, причем этим свойством в наибольшей степени обладает высокоенергетическая поверхность, содержащая повышенную концентрацию полярных функциональных групп. Указанное воздействие в свою очередь приводит к значительному увеличению прочности адгезионных соединений вследствие уменьшения количества дефектов в граничных слоях полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсланов В. В., Черезов А. А., Огарев В. А. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 4, с. 611.
2. Черезов А. А., Арсланов В. В., Огарев В. А. В кн.: Тез. докл. научно-технической конф. Кировакан, 1978, с. 15.
3. Малинский Ю. М., Арешидзе М. Г., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 5, с. 1142.
4. Васин В. Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981, с. 106.
5. Шулин О. А., Яковлев А. Л. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, с. 30.
6. Kieei T. K., Schonhorn H., Frisch H. L. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 6, p. 2512.
7. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 384.
8. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968, с. 40.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: 1976, с. 623.
10. Брантс И. П. В кн.: Полимеры в мелиорации и водном хозяйстве. Елгава; 1976, вып. 3, с. 57.
11. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
12. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 2, с. 336.
13. Racich J. L., Koutsky J. A. J. Appl. Polymer Sci., 1976, с. 20, № 8, p. 2111.
14. Comyn J., Horley C. C., Oxley D. P., Pritchard R. G., Tegg J. L. J. Adhes., 1981, v. 12, № 3, p. 171.
15. Baldwin W. B., Milun A. J., Wittcoff J. Preprints Div. Organ. Coat. Plast. Chem., 1969, v. 29, p. 30.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
20.V.1982

УДК 541.64 : 539.3

ДИСКРЕТНЫЙ СПЕКТР ПРОЧНОСТИ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА

Бартенев Г. М., Косаргва Л. П., Бартенева А. Г.

Современные представления о структуре полимерных волокон связанны с идеей дискретности ориентированных кристаллических полимеров [1—3]. Так, в волокнах ориентированные цепи образуют первичные надмолекулярные структуры в виде микрофибрилл с поперечными размерами