

В. А. БЕЛЫЙ, Н. И. ЕГОРЕНКОВ, Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ

АДГЕЗИЯ
ПОЛИМЕРОВ
К МЕТАЛЛАМ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
------------------	---

ГЛАВА I

Теоретические представления об адгезии полимеров к твердым поверхностям

1. Адсорбционная теория адгезии.....	7
2. Электрическая теория адгезии.....	11
3. Электромагнитная теория.....	16
4. Другие теории адгезии полимеров к твердым поверхностям.....	19
5. Квантовые представления о строении и взаимодействии молекул.....	30
6. Некоторые данные смежных наук о поверхностных явлениях.....	62
Литература.....	75

ГЛАВА II

Методы исследования адгезии

1. Неразрушающие методы.....	80
2. Разрушающие методы оценки адгезии.....	86
3. Типы разрушения адгезионных соединений и методы их оценки.....	105
4. Влияние некоторых факторов на характер разрушения адгезионных соединений.....	116
Литература.....	129

ГЛАВА III

Влияние на адгезию физико-химических свойств полимера и металла

1. Влияние на адгезию полимеров к металлам природы полимера.....	134
2. Влияние на адгезию полимеров к металлам природы металла.....	141
3. Модифицирование поверхности металлов и полимеров как метод регулирования их адгезионных свойств.....	145
4. Влияние на адгезию объемного модифицирования полимера.....	176
5. Влияние ионизирующих излучений на адгезию полимеров.....	185
6. Взаимовлияние полимера и металла при адгезионном контакте.....	202
Литература.....	224

ГЛАВА IV

Влияние на адгезию полимеров к металлам технологических факторов

1. Влияние температурно-временных условий формирования.....	233
2. Особенности формирования покрытий и клеевых соединений на основе дисперсных полимеров.....	242
3. Влияние среды формирования на адгезию полимеров к металлам.....	249
Литература.....	255

ГЛАВА V

Влияние на адгезию полимеров к металлам внешних воздействий

1. Прочность твердых тел и адгезионных соединений.....	256
2. Температурно-временная зависимость прочности.....	263
3. Устойчивость адгезии в жидких средах.....	267
4. Обратимые изменения адгезии при переменном действии жидких сред и сухой атмосферы.....	269
5. Обратимые изменения адгезии при температурно-временных воздействиях.....	277
Литература.....	284

Глава I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ К ТВЕРДЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ

Одной из первых гипотез, предложенных для объяснения процесса сцепления полимера (клея) с твердой поверхностью, была гипотеза о механическом заклинивании клеящего вещества в микродефектах поверхности склеиваемого материала, основанная на анализе результатов опытов по склеиванию древесины, бумаги, тканей, цемента и других микропористых материалов. Однако очень скоро ограниченность этих представлений стала очевидной. Была выдвинута гипотеза о специфическом взаимодействии клея и субстрата, определяемом их физико-химическими свойствами. В настоящее время представления о специфической адгезии являются преобладающими [1, 2, 4—13, 30, 68—73, 79, 80, 83, 104, 105], а механическая адгезия рассматривается как возможная, но не основная причина образования прочного соединения разнородных материалов.

Известно несколько теорий специфической адгезии полимеров к твердым поверхностям: адсорбционная, электрическая, электромагнитная, химическая, диффузионная, электрорелаксационная, микрореологическая и др. [1 — 10].

1. АДсорбционная теория адгезии

Впервые на значение адсорбционных явлений в адгезии было указано, по-видимому, Банкрофтом [11], но основные положения теории разработаны значительно позднее Дебройном [12] и Мак-Лареном [13—16].

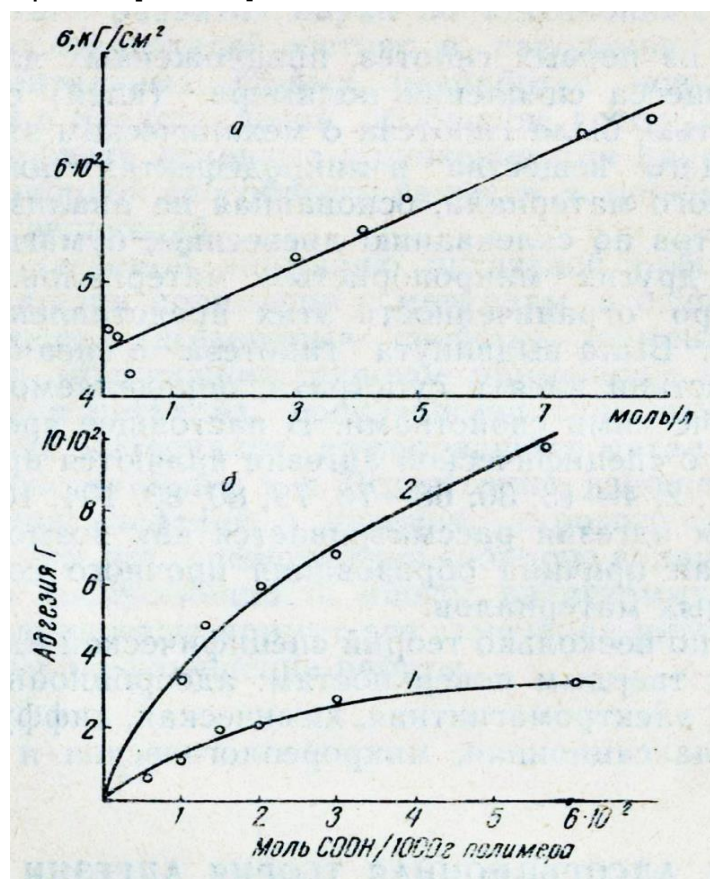


Рис. 1.1. Зависимость сопротивления сдвигу клеевых соединений стали от содержания гидроксильных групп в адгезиве (поливинил-формале) [102] (а) и сопротивления отслаиванию виниловых полимеров от целлофана как функции содержания в полимере карбоксильных групп при температуре контакта (б): 1 — 283 °К, 2 — 303 °К (Мак-Ларен)

Известно, что адсорбция может быть физической, когда связь адсорбируемой молекулы с твердой поверхностью обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами, и химической, когда связь обусловлена химическими силами, например ковалентно-ионными. В принципе, следовательно, адсорбционный механизм не накладывает ограничений по типу сил, ответственных за адгезионное взаимодействие. Дебройн считал, однако, что межмолекулярных сил вполне достаточно, чтобы получить прочное адгезионное соединение. Например, при расчете силы взаимодействия для случая адсорбции воды на двуокиси титана он получил около 1600 Мн/м^2 [12]. Подтверждением взглядов Дебройна является также тот факт, что использование одного и того же клея позволяет получать прочные соединения различных материалов.

Адсорбционной теории, связывающей адгезию исключительно с действием межмолекулярных сил, придерживаются многие исследователи, расходясь лишь во мнении о типе межмолекулярных сил, имеющих определяющее значение в адгезии. Например, одни исследователи [17] считают, что адгезию обуславливают дисперсионные силы, другие [18] — водородные, третьи [19] — индукционные и т. д. Большинство сторонников адсорбционной теории склоняются к мнению, что основную роль в адгезии играют полярные функциональные группы (рис. 1.1), т. е. все-таки не дисперсионные, а ориентационные, индукционные, водородные и другие силы. Лучшей мерой полярности, согласно Мак-Ларену, является

величина $\frac{\mu^2}{\epsilon}$, где μ — дипольный момент молекулы вещества, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Для характеристики адгезионной способности полимеров, содержащих полярные карбоксильные группы, к полярным субстратам Мак-Ларен предложил зависимость: адгезия = $K(\text{COOH})^n$, где (COOH) — концентрация карбоксильных групп в полимере; K, n — константы.

Согласно Мак-Ларену, взаимодействие полимера с твердой поверхностью можно разделить на две стадии. Первой стадией адгезии является миграция макромолекул полимера из раствора или расплава к поверхности субстрата, в результате которой полярные группы макромолекул полимера приближаются к полярным группам поверхности субстрата. Вторая стадия представляет собой адсорбцию макромолекул полимера, когда расстояние между их функциональными группами и поверхностью субстрата оказывается соизмеримым с радиусом действия межмолекулярных сил, и установление адсорбционного равновесия.

Одним из слабых мест адсорбционной теории считают то, что она не объясняет больших значений энергии, затрачиваемой при отслаивании полимеров от твердых поверхностей. Например, усилие отслаивания полимерных покрытий от твердых поверхностей достигает часто $50\text{—}100 \text{ н/см}$. Если взять даже 10 н/см , то при отслаивании полоски шириной 1 см на длине 1 см , т. е. при разрушении $3 \cdot 10^{14}$ адгезионных связей (максимальное число молекул на 1 см^2), затрачивается энергия около $5 \cdot 10^4 \text{ ккал/моль}$ и значительно превосходит энергию химических связей. Такого рода расчеты, на основании которых часто делают вывод о несоответствии представлений адсорбционной теории действительности, выполнены фактически в предположении, что отслаиваемая полоса состоит из монослоя молекул минимальных размеров. На самом деле усилие отслаивания при расчете следует уменьшить минимум во столько раз, во сколько раз толщина реальной полоски превосходит мономолекулярную, т. е. при толщине полоски $0,1 \text{ мм}$ — в 10^7 раз. В этом случае энергия, затрачиваемая на разрушение адгезионных связей, составляет около $0,3 \text{ ккал/моль}$ и соответствует энергии слабых межмолекулярных сил. Известно [36], что с уменьшением толщины отслаиваемой полимерной пленки усилие отслаивания уменьшается. Исключение составляют очень малые толщины, однако факторы, обуславливающие последнее явление, не имеют отношения к рассматриваемому вопросу.

Основная часть затрачиваемой энергии идет не на процесс разрыва связей в устье трещины, а на предварительное нагружение и деформирование связей. Нагружение

уменьшает время жизни связи, увеличивая скорость разрушения, по последняя характеристика не учитывается в рассматриваемом методе расчета энергии разрушения.

Долю энергии, которая затрачивается на разрушение адгезионных связей, используя такой же принцип расчета, можно оценить исходя из прочности соединений, определяемой методом нормального отрыва. В отличие от метода отслаивания в этом случае площадь приложения нагрузки можно ориентировочно считать известной. Пусть прочность соединения равна 10 н/см^2 , тогда усилие на одну связь при условии, что на 1 см^2 приходится $3 \cdot 10^{14}$ связей или молекул, составляет около $3,3 \cdot 10^{-14} \text{ н}$, а работа, затраченная на последовательное (при оценке адгезии методом отслаивания) или одновременное (при оценке адгезии методом нормального отрыва) разрушение такого рода связей на площади в 1 см^2 , — около $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ нсм}$, или 28 кал/моль . Для соединения полика-проамид—сталь, прочность которых достигает 4000 н/см^2 , энергия, затрачиваемая на разрушение связей, составит около 11 ккал/моль , что по порядку величины соответствует энергии межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, расчеты приводят, казалось бы, к выводу, противоположному первоначальному предположению. На самом деле как в первом, так и во втором случае полученные значения не могут считаться достоверными, так как неизвестна точно площадь фактического контакта, число адгезионных связей на единицу площади, коэффициент концентрации напряжений и многие другие факторы. Можно сказать, что такого рода расчеты ничего не опровергают и ничего не подтверждают.

2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДГЕЗИИ

При разрушении адгезионных соединений часто наблюдаются электрические разряды, сопровождающиеся характерным треском и свечением, а поверхности разрушения оказываются заряженными противоположными по знаку зарядами. Это имеет место при отслаивании пленок диэлектриков от металла, трении отличающихся по природе диэлектриков или диэлектрика о металл и т. д. Электризация поверхности наблюдается также при разделении контакта разнородных металлов. Такого рода электризация поверхностей — широко распространенное явление, известное с давних пор. Для ее объяснения было введено представление о контактной разности потенциалов, наличие которой впоследствии подтвердилось экспериментально. Согласно Гельмгольцу, разность потенциалов на границе разнородных тел обусловлена возникновением в зоне контакта двойного электрического слоя, т. е. своеобразного молекулярного конденсатора. При разрушении соединения, т. е. отделении разнородных поверхностей одна от другой, происходит фактически разведение обкладок молекулярного конденсатора и, если условий для стекания зарядов нет, на поверхностях останутся заряды противоположного знака. Таким образом, идея о двойном электрическом слое, возникающем при контакте отличающихся по природе материалов, достаточно просто объясняет электризацию поверхностей.

Б. В. Дерягиным и Н. А. Кротовой это явление было положено в основу разработанной ими электрической теории адгезии [1, 21, 22]. Согласно ее положениям, усилие разрушения адгезионного соединения как раз и затрачивается на разделение обкладок молекулярного конденсатора. Чем выше скорость разделения поверхностей, тем выше при постоянной скорости стекания зарядов потенциал на противоположных поверхностях и, следовательно, выше усилие отслаивания. При увеличении скорости возрастает также площадь отделенных поверхностей (длина отслаиваемого участка пленки и подложки), связанных электростатическими силами притяжения. Увеличение сопротивления разрушению происходит в основном до тех пор, пока не наступает электрический разряд, ограничивающий дальнейшее возрастание плотности электрических зарядов на поверхностях. При дальнейшем увеличении скорости усилие разрушения не зависит от нее [1].

Следовательно, электрическая теория позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое (рис. 1.2) увеличение усилия отслаивания пленок полимеров (диэлектриков) от металла, а также электрические явления (треск, свечение, электризацию поверхностей, электронную эмиссию и т. д.). Так как условия наступления электрического разряда зависят от

природы окружающей среды (тип газа, вакуум, ионизация и т. д.), электрическая теория хорошо согласуется с экспериментальными фактами зависимости усилия разрушения адгезионных соединений от степени разрежения или ионизации воздуха, а также природы газовой среды.

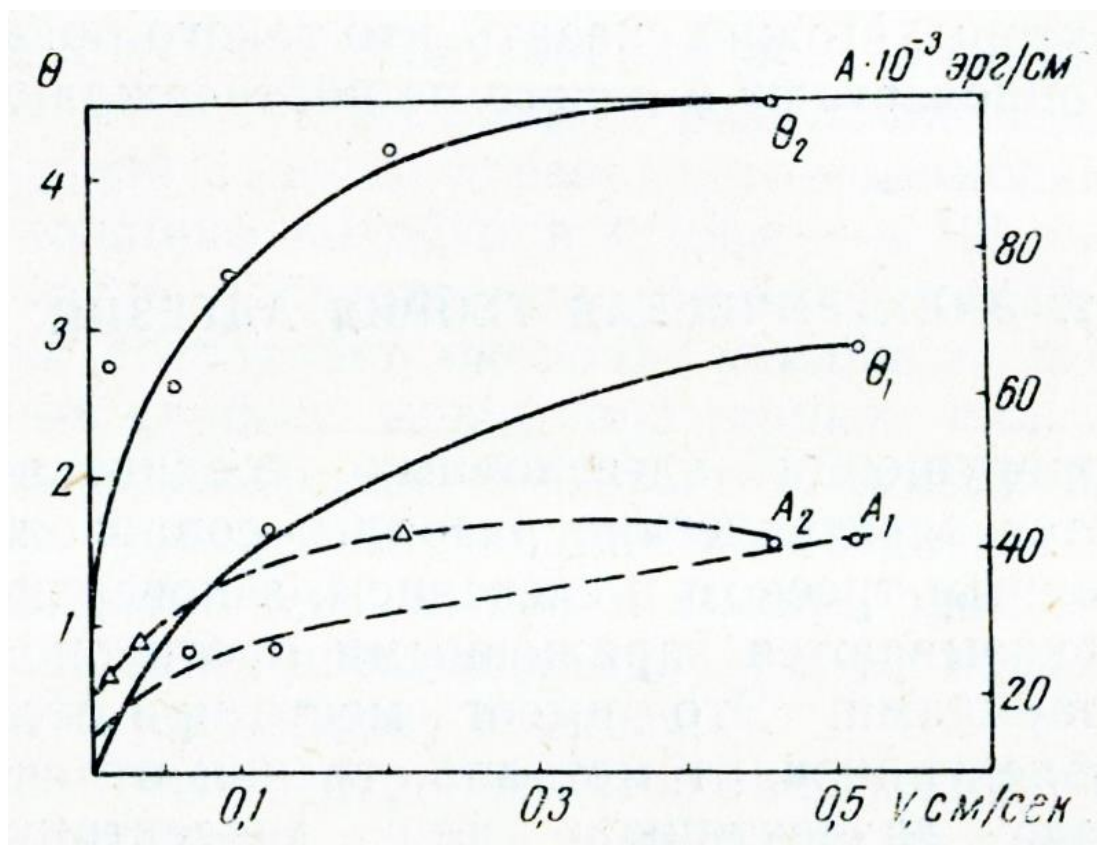


Рис. 1.2. Зависимость работы отрыва A и остаточного заряда Θ от скорости отслаивания каучука от стекла (A_1, Θ_1 — при обычной очистке поверхности, A_2, Θ_2 — при дополнительной очистке пленкой нитроцеллюлозы) [1]

Согласно выводам этой теории, наибольшая зависимость адгезии от скорости разрушения должна наблюдаться для пары металл — диэлектрик (металл — полимер), а для пары металл — металл зависимость энергии разрушения от скорости практически не должна иметь места, так как в последнем случае при разделении поверхностей имеет место быстрое стекание зарядов из-за высокой проводимости материалов. Эти положения теории также соответствуют наблюдаемым на практике явлениям.

Двойной электрический слой при контакте отличающихся по природе материалов может возникать вследствие одностороннего перехода электронов через границу раздела, обусловленного различием электрохимических потенциалов материалов; соответствующей ориентации при адсорбции на границе контакта функциональных групп противоположной полярности, а также адсорбционного скачка потенциала [23], возникающего, в частности, для металла вследствие индукционного эффекта (наведенных диполей), а для диэлектрика и полупроводника — вследствие локализации в области адсорбированных полярных групп в зависимости от полярности их дырок или электронов.

Если σ — поверхностная плотность заряда, а ε — диэлектрическая проницаемость среды, то сила F , необходимая, согласно электрической теории, для разрушения соединения, равна:

$$F = 2\pi \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \left(\text{энергия } A \text{ соответственно равна } A = 2\pi \frac{\sigma^2}{\varepsilon} h \right),$$

Где h — толщина зазора (разрядного промежутка).

Если число атомов на 1 см^2 поверхности равно 10^{14} — 10^{15} и каждый атом одной поверхности захватит электрон у каждого атома другой поверхности, т. е. все поверхностные атомы будут ионизированы, сила притяжения поверхностей составляет около 1500 Гн/м^2 . Даже при ионизации всего 1 % поверхностных атомов сила адгезии, обусловленная электростатическим взаимодействием, составляет десятки Мн/м^2 [21].

Необходимо отметить, что по мере увеличения числа ионизированных атомов на поверхности сила притяжения растет значительно быстрее, чем число ионизированных атомов, вследствие того что электростатические силы являются дальнедействующими. Когда число ионизированных атомов достаточно велико, чтобы рассматривать поверхность как равномерно заряженную плоскость, сила притяжения увеличивается при возрастании числа ионизированных атомов пропорционально квадрату заряда.

Вследствие дальнедействия электростатические силы могут играть существенную роль при разрушении соединения. Следует отметить, что в отличие от сил Ван-дер-Ваальса сила притяжения между двумя заряженными поверхностями не зависит от расстояния между ними. При неравновесном, например ударном характере разрушения соединения, появившиеся в соединении микротрещины могут захлопываться вследствие большой электризации их поверхностей и дальнедействия электростатических сил.

Как в СССР, так и за рубежом наибольшее развитие электрическая теория получила для случая адгезионного контакта, при котором возникает двойной электрический слой, обусловленный переходом части электронов из одного материала в другой [1, 24, 25]. Перешедшие через границу контакта электроны образуют слой, толщина которого может быть значительно больше размеров электрона. Поэтому плотность электризации на границе раздела

$$\sigma = \int_0^{\infty} \rho(x) dx,$$

где x — расстояние, отсчитываемое по нормали к границе раздела; $\rho(x)$ — объемная плотность заряда на расстоянии x .

В случае контакта полупроводник — металл

$$F = (kT\chi)^2 \frac{\varepsilon^2}{8\pi e^2} e^{eV/kT},$$

где χ — обратная длина экранирования; k — постоянная Больцмана; V — контактная разность потенциалов между металлом и полупроводником; T — абсолютная температура; ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника; e — заряд электрона.

Если рассматривается соединение металл — полупроводник — металл при толщине полупроводниковой прослойки меньшей, чем длина экранирования, сила адгезии оказывается зависимой от толщины прослойки, а если соединяемые металлы разнородные, то на адгезию прослойки к одному из них будет влиять присутствие другого металла. Эти выводы из электростатической теории адгезии объясняют зависимость прочности адгезионных соединений от толщины прослойки адгезива, а также изменение адгезии прослойки к одному металлу в зависимости от природы другого металла, которые впервые наблюдал Гарди.

Электрическая теория является теорией адгезии твердых тел, а также адгезионных соединений, образующихся по адсорбционному механизму. Можно сказать, что она в последнем случае является своеобразным развитием адсорбционной теории. Электрическая теория адгезии полимеров к твердым поверхностям не рассматривает детально механизм образования адгезионного контакта, но совершенно очевидно, что, исключая контакт двух твердых тел, она подразумевает адсорбционный механизм контакта. Поэтому некоторые

недостатки, приписываемые электрической теории, на самом деле не существуют. Электрическая теория не накладывает ограничений на механизм образования и тип адгезионных связей, но фактически утверждает, что прочная адгезия возможна только в случае связей (в том числе химических, например донорно-акцепторных), которые обуславливают возникновение на границе контакта двойного электрического слоя.

В связях между атомами и функциональными группами молекул распределение электронной плотности симметрично только между одинаковыми по природе атомами, группами или молекулами. Но последнее по существу относится к явлениям аутогезии, а не адгезии. В остальных случаях связи всегда частично поляризованы, т. е. в области между связывающими частицами имеет место несимметричное распределение электронной плотности. Электрическая теория учитывает фактически только составляющую энергии связи, определяющую несимметричность распределения заряда, и поэтому, естественно, искусственно ограничивает спектр сил, ответственных за адгезию, оставляя без внимания долю энергии связи, обусловленной дисперсионной, ковалентной, металлической и другими составляющими. Электростатическое взаимодействие, определяемое двойным электрическим слоем, должно, по-видимому, играть определенную (иногда, может быть, решающую) роль, но не может рассматриваться как единственная причина, обеспечивающая прочность адгезионного соединения, особенно для соединений на основе полимеров, так как полимеры могут обеспечить наиболее широкий спектр сил (от дисперсионных до химических).

Адгезия по отношению к аутогезии является более общим случаем, и поэтому теория аутогезионного взаимодействия и когезионной прочности должна вытекать из общей теории адгезии и являться частным, наиболее простым ее случаем. С этой точки зрения электрическая теория адгезии, базирующаяся на двойном электрическом слое как единственной причине адгезионных сил, естественно, не может удовлетворять требованиям, предъявляемым к общей теории адгезии. Положительным качеством электрической теории адгезии является то обстоятельство, что она рассматривает адгезионное взаимодействие с позиций современной физики твердого тела (зоной теории полупроводников), с точки зрения общих свойств веществ, обусловленных коллективным взаимодействием составляющих твердое тело частиц.