

В. Я. КАБАНОВ, академик В. И. СПИЦЫН

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА АДГЕЗИЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ К МЕТАЛЛАМ

За последние годы выполнено значительное количество работ по разработке методов повышения адгезии инертных полимеров (полиэтилен, тефлон и т. д.) к металлам путем радиационно-химической прививки макромолекул, содержащих полярные функциональные группы. Считается, что решающее значение для повышения адгезии имеет способность функциональной группы к образованию координационных или ковалентных связей с поверхностью металла. Сам по себе этот факт сомнений не вызывает, однако на практике трудно реализовать образование предельно максимального числа адгезионных связей из-за изменений структурно-механических свойств поверхностного слоя, вызванного введением привитых макромолекул с полярными группами. Корректно определить влияние характера функциональной группы на адгезию можно только в том случае, если количество адгезионных связей на единицу поверхности для разных испытуемых образцов будет одинаковым, что не доказано ни в одной работе. Характер влияния функциональной группы, в принципе, зависит от способа склеивания и метода измерения адгезии.

Целью настоящей работы было изучение влияния вклада химических и физико-механических факторов в адгезию модифицированных полимеров к металлам, что необходимо для рационального выбора мономера для проведения прививки с целью повышения адгезии. Исследования проводились на примере системы полиэтилен с привитыми цепями полиглицидилметакрилата — алюминий *. Выбор указанной системы диктовался наличием в полиглицидилметакрилате активного эпоксидного кольца, путем полимер-аналогичных превращений которого можно получать привитые полимеры полиэтилена с разнообразными функциональными группами без изменения морфологии поверхности (¹, ²). Методы проведения радиационной прививочной полимеризации и измерения адгезии подробно описаны в работах (³, ⁴). Во всех случаях измерение адгезии проводилось путем отслаивания фольги от пленки. Алюминиевая фольга перед склеиванием тщательно очищалась.

На рис. 1 приведена зависимость величины адгезии от процента прививки для разных условий склеивания. Последнее проводилось двумя способами: с помощью эпоксидного клея на холоду и контактным прессованием модифицированной пленки с фольгой при температуре, соответствующей максимальной адгезии. По полученным данным рассчитывалась энергия активации образования адгезионного контакта. Из рис. 1 видно, что характер влияния степени прививки на адгезию существенно различен для разных условий склеивания. В случае горячего прессования отчетливо наблюдается максимум адгезии при небольшом проценте прививки. Интересно отметить, что энергия активации адгезии, соответствующая точке максимума (*I*), равна 21 ккал/моль, а на пологой части кривой (*II*) 13 ккал/моль, что указывает на разный механизм адгезии. Следует отметить, что максимум адгезии при сравнительно небольших процентах при-

* В экспериментальной части работы принимала участие Н. М. Казимирова.

вивки наблюдали и другие авторы для различных систем (⁵, ⁶). Указанное явление можно объяснить следующим образом: при низких процентах прививки в образовании адгезионных связей участвуют индивидуальные макромолекулы, мало взаимодействующие между собой и сохраняющие сравнительно высокую подвижность. В этих условиях физико-механические свойства поверхностного слоя практически остаются неизменными и значительная часть функциональных групп участвует в образовании адгезионных связей. С повышением процента прививки увеличивается концентрация макромолекул в поверхностном слое, усиливается взаимодействие между ними, приводящее к изменению механических характеристик

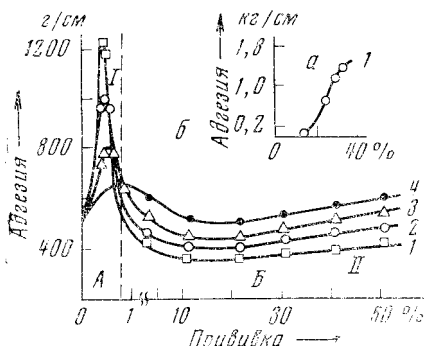


Рис. 1

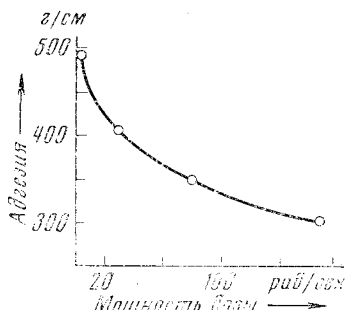


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины адгезии от процента прививки для модифицированных пленок с разными функциональными группами. а — приклеивание пленки эпоксидным клеем. б — склеивание путем горячего прессования. 1 — $-\text{CH}-\text{CH}_2$, 2 — H_2PO_4 , 3 — $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, 4 — NO_2



Рис. 2. Зависимость величины адгезии от мощности дозы излучения (Co^{60}), при котором происходила прививка (10% прививки, приклеивание путем горячего прессования)

поверхности и уменьшению концентрации адгезионных связей в зоне контакта.

Имеется некоторая аналогия с усилением полимеров модифицированными наполнителями. Известно, что максимальная прочность системы достигается только при определенном содержании модифицирующего агента на пигменте, при котором имеет место образование мозаичной структуры.

Указанная трактовка подтверждается измерениями энергии активации, а также различным влиянием функциональных групп на адгезию в точке максимума и на плато (рис. 2). Энергия активации 21 ккал/моль указывает на образование адгезионных связей, близких по природе к химическим. При более высоких процентах прививки (плато) адгезия определяется релаксационными и диффузионными процессами, что отвечает энергии активации 13 ккал/моль. В точке максимума адгезия уменьшается в ряду $[-\text{CH}-\text{CH}_2 > \text{H}_2\text{PO}_4 > \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} > \text{NO}_2]$, а на плато этот ряд



прямо противоположен (рис. 1). Это объясняется тем, что с повышением полярности повышается жесткость поверхностного слоя и механический барьер уменьшает концентрацию адгезионных связей. Известно, что структурирование и повышение модуля субстрата уменьшают адгезию (⁴, ⁶). Положение максимума зависит от природы прививаемых микромолекул и условий проведения прививки. Есть основание полагать, что положение максимума будет зависеть от точки стеклования прививаемого полимера. С повышением точки стеклования максимум будет перемещаться в сторону более низких величин прививки. Таким образом, при подборе моно-

мера для прививки необходимо учитывать две противоположные тенденции: с одной стороны, мономер должен содержать активные функциональные группы, а с другой стороны, макромолекулы не должны слишком сильно взаимодействовать между собой, чтобы не получилась слишком жесткая структура. Положение максимума зависит и от условий проведения прививки. С повышением мощности дозы облучения повышается концентрация привитых цепей на поверхности, что приводит к увеличению жесткости поверхности и понижению адгезии (рис. 1), несмотря на повышение концентрации функциональных групп. Мощность дозы и растворитель влияют на функцию распределения концентрации привитых цепей по сечению образца, что также влияет на адгезию из-за изменения механических свойств полимера в целом. Следует отметить, что концентрация адгезионных связей является функцией механических свойств поверхностного слоя, так как механическое поле определяет спектр расстояний между функциональной группой полимера и активным центром металла.

В общем, адгезию привитых полимерных материалов можно разделить на две зоны: *А* и *Б* (рис. 1). В зоне *А* адгезия обеспечивается активными функциональными группами макромолекул, сохраняющих относительную подвижность. В зоне *Б* на адгезию существенное влияние оказывают микрореологические и диффузные процессы, обусловленные механическими свойствами поверхностного слоя. Фактически в зоне *Б* между полиэтиленом и металлом имеется слой привитой фазы и от его свойств существенно зависит величина адгезии.

Наилучшая адгезия при склеивании путем контактного прессования будет обеспечиваться при прививке макромолекул с гибкими цепями, содержащими активные функциональные группы. Иные закономерности наблюдаются при склеивании модифицированных полимеров с металлами клеями. В этом случае высокая адгезия достигается только начиная с определенного процента прививки (рис. 1). При низких величинах прививки адгезия отсутствует из-за структурной несходности цепей полиглицидил-метакрилата и эпоксидной смолы.

При больших процентах прививки высокая адгезия обусловлена значительным увеличением удельной поверхности модифицированной пленки за счет появления шероховатой поверхности, возникающей из-за сложных физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз в процессе прививки (¹).

Таким образом, в адгезии привитых полимеров к металлам при малых процентах прививки значение имеют химические факторы, а с повышением прививки важную роль играют физико-механические свойства полимера и микрогеометрия его поверхности.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова и др., *Высомолек. соед.*, **Б10**, 855 (1968).
² В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын, *Высокомолек. соед.*, **А10**, 703 (1968). ³ В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын, *Высомолек. соед.*, **А9**, 1758 (1967). ⁴ Викт. И. Спицын, Н. И. Зубов и др., *Высокомолек. соед.*, **8**, 604 (1966). ⁵ А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина и др., *ДАН*, **156**, 372 (1964). ⁶ А. А. Берлин, В. Е. Басин, *Основы адгезии полимеров*, 1969.