

6
A 40

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ ПОЛИМЕРОВ

На правах рукописи

Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННОГО
И ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

(Специальность 02.076 — физика и механика полимеров)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Диссертация написана на русском языке

Рига 1971

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ ПОЛИМЕРОВ

На правах рукописи

Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННОГО
И ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Специальность 02.076 — физика и механика полимеров)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Диссертация написана на русском языке

Рига 1971

Директивами XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 гг. предусмотрено дальнейшее увеличение производства полимерных материалов и широкое использование их в народном хозяйстве. При этом большое внимание будет уделено высокоэффективным радиационно-химическим процессам получения и обработки полимеров.

Интенсивное развитие техники, появление ряда новых ее отраслей приводит к неуклонному росту уровня требований к материалам и конструкциям, увеличивает потребность в новых материалах, обладающих специфическими свойствами и способных работать в экстремальных условиях. В связи с этим улучшение свойств полимеров радиацией, придание им ряда новых ценных качеств, в совокупности с конструктивными и технологическими приемами сочетания радиационно-модифицированных полимеров с металлами является перспективным направлением физики и механики полимеров, позволяющим создавать высокопрочные и долговечные металлополимерные системы — покрытия и клеевые соединения металлов, слоистые, наполненные и армированные металлополимерные материалы, конструкции и т. д.

Одним из основных факторов, определяющим долговечность металлополимерных систем, является адгезия, теоретическому и экспериментальному исследованию которой посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных авторов.

Целью настоящей работы является исследование влияния радиационного и термического воздействия на прочность адгезионных соединений, формируемых на основе металлов и расплавов термопластичных полимеров.

В соответствии с поставленной целью и с учетом недостаточности полного освещения в литературе некоторых вопросов, важных с точки зрения адгезии полимеров к металлам, были определены следующие основные задачи: исследование влияния γ -облучения и термовременных воздействий на адгезию термопластичных полимеров к металлам; изучение влияния физико-химического состояния поверхности металла на ее адгезионные свойства; исследование взаимовлияния полимера и металла, находящихся в адгезионном контакте; разработка на основании результатов исследований новых методов повышения адгезии полимеров к металлам, способов получения металлополимерных соединений и материалов.

Диссертация состоит из четырех глав, первая из которых является литературным обзором по теме работы; во второй главе описаны объекты исследования, методы проведения эк-

Копия
1971

спериментов, характеристики соответствующего оборудования. Третья глава посвящена результатам экспериментов и их обсуждению. В четвертой главе описаны разработанные на базе проведенных исследований новые способы создания металлополимерных соединений и материалов, а также способы повышения адгезии полимеров к металлам, защищенные авторскими свидетельствами СССР.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали порошкообразные (фракционный состав до 250 мк) термопластичные полимеры: полиэтилен высокой плотности марок П-4009 и П-4015 (МРТУ 6-05-890-66), поливинилбутираль марки ПШ (ГОСТ 9439—60) и пентапласт марки А (ТУП-139-66). Адгезию оценивали на нормальный отрыв (метод «грибков»), сдвиг (метод «штифтов») и неравномерный отрыв (отслаивание под углом 180°). В качестве подложек применяли стальные (сталь 40Х, 45, Ст. 3) и алюминиевые (А1) образцы, поверхность которых перед адгезированием обрабатывали до $\nabla 5$ — $\nabla 6$, а затем нагревали в муфельной печи МП-2у (в атмосфере воздуха) до заданной температуры. Соединение полимера с металлом производили приведением в контакт предварительно нагретого металла со слоем порошкообразного полимера. Формирование адгезионных соединений и оценку их прочности осуществляли на известных, а также разработанных нами приборах и устройствах.

Тип разрушения адгезионных металлополимерных соединений оценивали путем планиметрирования участков с когезионным типом разрушения, которые контрастировали цветными металлическими пленками, получаемыми на свободных от полимера участках поверхности металла (адгезионный тип разрушения) электрохимическим замещением или электроосаждением из водных растворов солей металлов согласно разработанным нами электрохимическому и электролитическому методам.

Физико-химическое состояние поверхности металла регулировали механической обработкой (точение) и режимами нагрева металла (в атмосфере воздуха). Активность поверхности металлов после механической обработки оценивали по интенсивности экзоэлектронной эмиссии, для регистрации которой применяли электронную схему с остривым счетчиком открытого типа в качестве детектора.

Облучение материалов производили с помощью многокамерной радиационно-химической установки РХМ- γ -20 в атмосфере воздуха при 35°C . В качестве источника излучения служил изотоп Co^{60} . Расчет доз, получаемых полимерами,

производили исходя из данных хроматной и ферросульфатной химикодозиметрических систем (45—50 рад/сек для боковых каналов и 125—135 рад/сек для центрального канала). Выбор режима отжига полимеров после облучения производили на основании анализа спектров электронного парамагнитного резонанса.

Физико-химические изменения, происходящие в полимерах в результате облучения, регистрировали методами инфракрасной спектроскопии и дифференциального термического анализа. В ряде случаев оценивали индекс расплава и вязкость раствора полимеров, а также снимали термомеханические характеристики полимеров и изучали деформируемость адгезионных швов на их основе.

При исследовании взаимовлияния полимера и металла, находящихся в адгезионном контакте, изучали влияние поверхности металла как искусственного структурообразователя на надмолекулярную структуру граничного слоя кристаллизующегося полимера (в проходящем поляризованном свете на микросрезах и модельных образцах с нарушением и без нарушения адгезионной связи) и влияние расплавов полимеров формирующих покрытий на свойства поверхностных слоев металлов методом измерения их электропроводности.

Влияние термообработки покрытий и клеевых швов на основе полиэтилена на адгезию к стали при формировании покрытий без предварительного нагрева металла исследовали в диапазоне температур 150 — 250°C и времен термообработки от 3 мин до 2 час, для покрытий и клеевых швов металл — полимер — металл, формируемых с предварительным нагревом металла — 150 — 260°C , 15 мин — 2 час, времени открытой выдержки расплава полимера 2—120 сек. Термообработку осуществляли в атмосфере воздуха.

Обработку экспериментальных данных производили методами математической статистики, предварительно определяя минимально необходимое количество испытаний, обеспечивающих относительную гарантийную ошибку не более 10%. В ряде случаев рассчитывали коэффициенты корреляции, а также методом наименьших квадратов производили аппроксимацию экспериментальных зависимостей математическими выражениями, параметры которых определяли на ЭВМ «Минск-22».

Статистический анализ результатов измерения прочности адгезионных соединений показал, что отклонение экспериментальных данных от среднего арифметического, в общем случае подчиняющееся нормальному закону, уменьшается с возрастанием абсолютного значения прочности, а тип разруше-

ния переходит при этом от адгезионного к смешанному и когезионному.

ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ И ТЕРМОВРЕМЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА АДГЕЗИЮ ПОЛИМЕРОВ К МЕТАЛЛАМ

Опыт применения радиационно-химических методов в промышленности показывает, что обработку ионизирующими излучениями можно рассматривать как вид воздействия на полимерные материалы, имеющий самостоятельное технологическое значение. Под действием излучений существенно изменяются прочностные характеристики полимеров, температуры плавления и текучести, молекулярная структура и другие свойства, определяющие адгезионную способность полимеров.

Нами исследовано влияние дозы предварительного γ -облучения порошкообразных пентапласта, поливинилбутирала и полиэтилена на адгезионную способность их расплавов по отношению к стали.

Зависимость прочности адгезионных соединений на основе пентапласта от температуры формирования (в диапазоне 210—270°C) имеет вид восходящей S-образной кривой (рис. 1). С увеличением дозы предварительного облучения по-

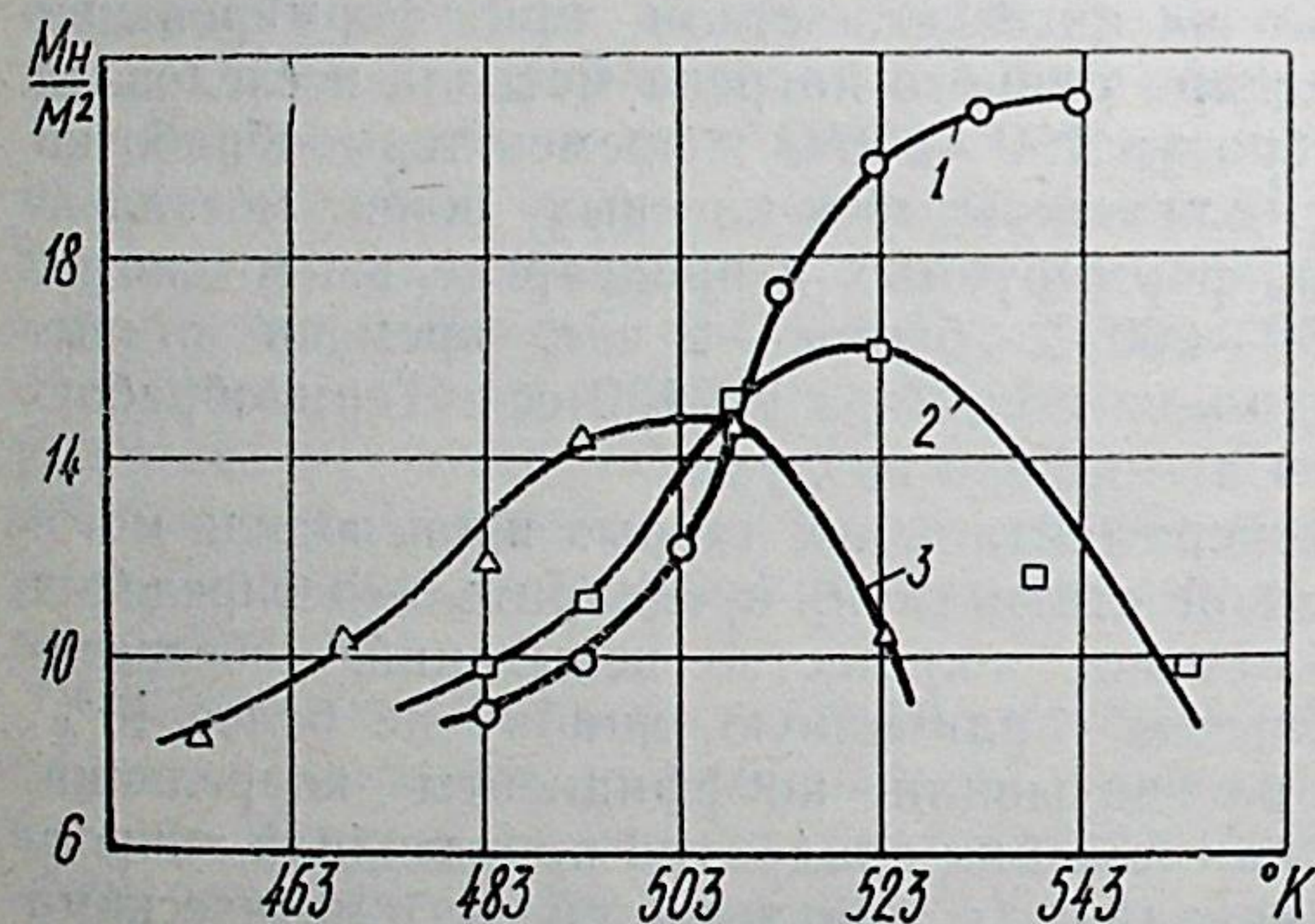


Рис. 1. Зависимость прочности соединения сталь-пентапласт-сталь от температуры формирования
1 — исходный полимер; 2,3 — предварительно облученный на воздухе дозами 0,12 и 0,46 Мрад соответственно

рошкообразного полимера наблюдается падение прочности соединений при температуре выше 235°C и повышение прочности при более низких температурах формирования. Данная закономерность справедлива до доз порядка 1 Мрад. При более высоких дозах материал интенсивно разрушается и окисляется, о чем свидетельствует падение вязкости раствора

полимера, резкое увеличение индекса расплава, значительное газовыделение и потеря в весе, а также рост полос поглощения в ИК-спектре, соответствующих колебаниям СО-связи в альдегидных (1735 см⁻¹) и эфирных (1742 см⁻¹) группировках, а также связанных групп ОН (3400—3600 см⁻¹) спиртового гидроксидов. Таким образом, при необходимости формирования соединений на основе пентапласта в диапазоне температур 235—270°C, облучать полимер не рекомендуется. При более низких температурах формирования облучение дозами до 1 Мрад позволяет увеличить прочность соединений на 30—50%.

Поливинилбутираль под действием γ -излучения разрушается, что подтверждается результатами исследования вязкости раствора и индекса расплава облученного полимера. Вследствие наличия большой поверхности контакта с кислородом воздуха облучение порошкообразного полимера приводит к интенсивному окислению его: в инфракрасном спектре наблюдается рост полосы 1720 см⁻¹. Значительно увеличивается концентрация двойных связей (1650 см⁻¹), несколько возрастает поглощение при 1800 см⁻¹ и 3600 см⁻¹, относящееся к окислению перекисных (-О-О-) и гидроксильных и гидроперекисных (-ОН, -О-ОН) групп.

Прочность адгезионных соединений на основе порошкообразного поливинилбутирала в зависимости от температуры

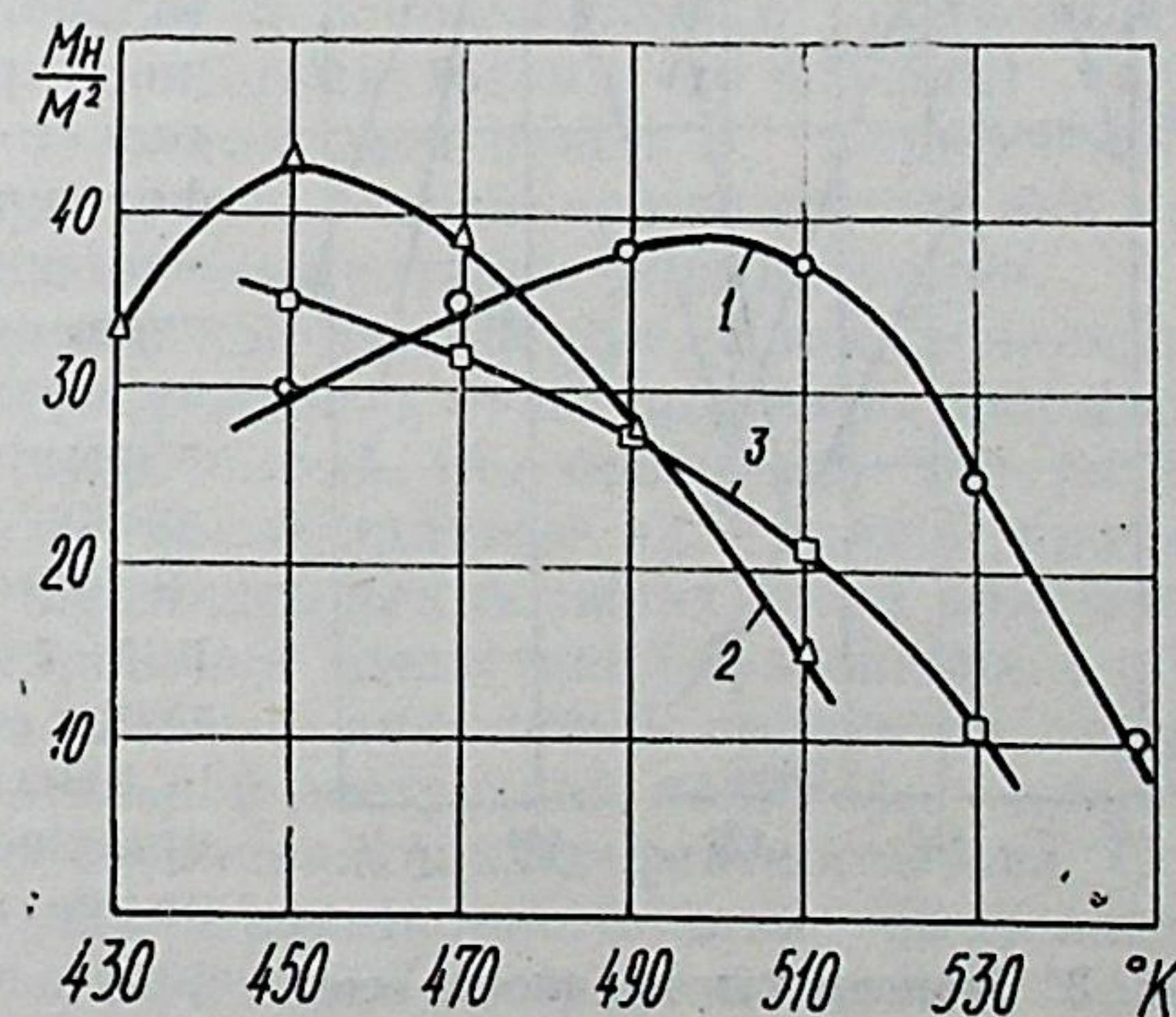
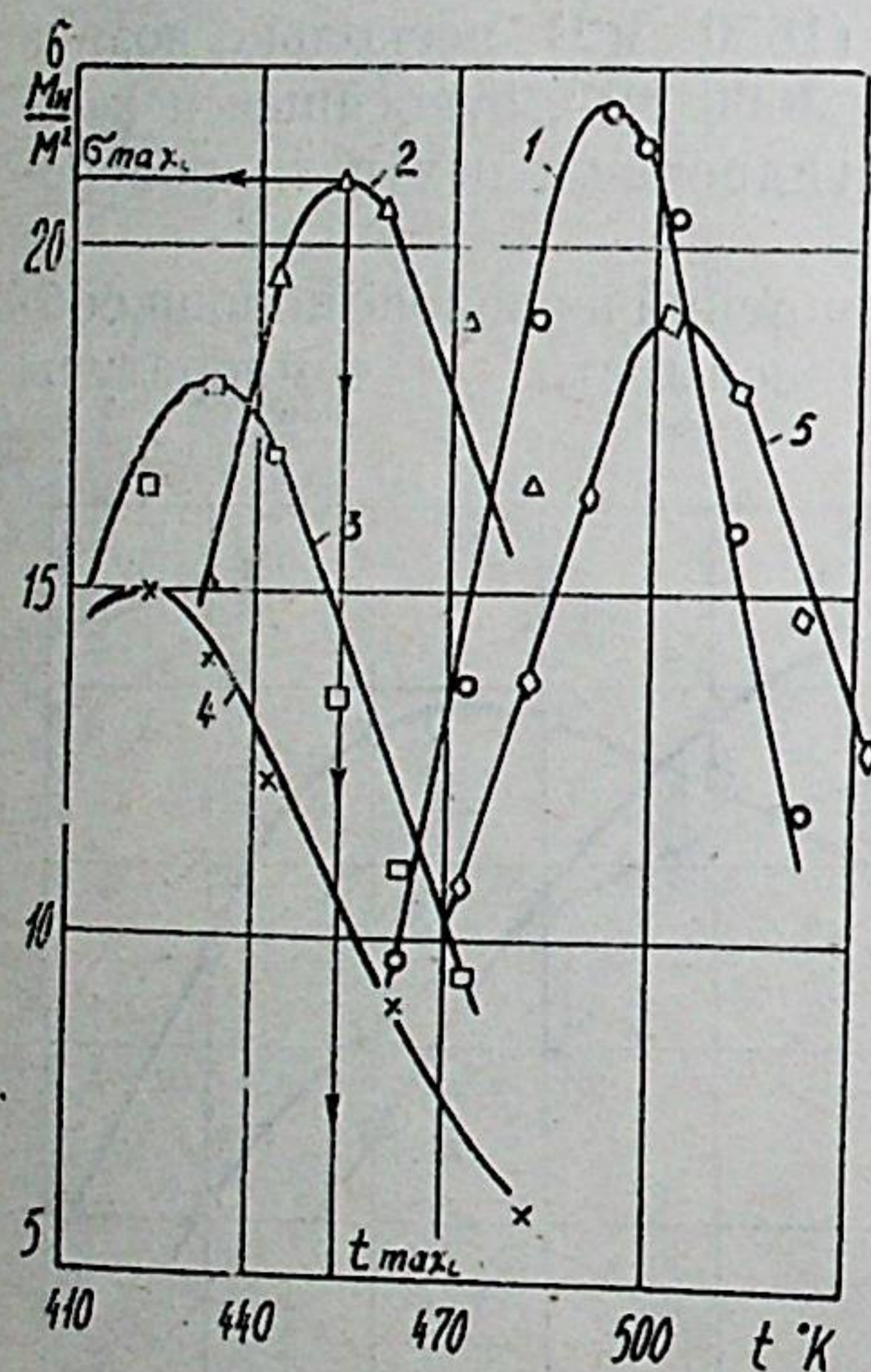


Рис. 2. Зависимость прочности соединения сталь-поливинилбутираль-сталь от температуры формирования.
1 — исходный полимер; 2,3 — облученный дозами 0,46 и 2,76 Мрад соответственно

формирования соединений проходит через максимум при 220—240°C (рис. 2). Облучение полимера дозой 0,46 Мрад приводит к смещению максимума к более низким температурам (170—190°C) и некоторому повышению его абсолютного

значения. Смещение максимума можно объяснить увеличением подвижности расплава полимера вследствие вызванной облучением деструкции его. Повышение прочности обусловлено, по-видимому, взаимодействием с поверхностью металла функциональных групп, образующих в результате термически активируемого распада перекисных соединений и раскрытия двойных связей, и повышением когезионной прочности полимера адгезионного шва вследствие сшивания его перекисями. При дальнейшем увеличении дозы (более 1 Мрад) максимально достижимые значения прочности уменьшаются. Таким образом, облучение поливинилбутираля дозами до 1 Мрад позволяет снизить температуру формирования соединений (на 40—55°) при одновременном повышении их прочности.

Адгезию полиэтилена марки П-4015 исследовали в диапазоне доз облучения полимера 0,1—10 Мрад и температур формирования соединений 140—260°C.



Прочность соединений на основе необлученного полимера при температуре формирования 220°C проходит через максимум (рис. 3, кривая 1), смещающийся с увеличением дозы предварительного облучения полимера (кривые 2—4) относительно оси температуры формирования в область меньших значений ее, т. е. увеличение дозы эквивалентно повышению температуры формирования. С целью аналитического описания зависимости прочности соединения σ (Мн/м²) от температуры формирования t (°K) и дозы облучения d (Мрад), произвели обработку экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Расчеты показали, что кривые 1—4 (рис. 3) с достаточным приближением можно аппроксимировать зависимостью вида:

Рис. 3. Зависимость прочности соединения сталь-полиэтилен-сталь от температуры формирования. 1—исходный полиэтилен; 2—4—облученный дозами 0,12; 4,05; 9,31 Мрад соответственно; 5—облученный в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. дозой 2,1 Мрад

$$\sigma = 2p \frac{1}{(t_{\max} - t)^2 + 1/\sigma_{\max}}, \quad (1)$$

где σ_{\max} — максимальное значение прочности соединения для каждой из кривых 1—4;

t_{\max} — значение температуры формирования, соответствующее σ_{\max} ;

p — параметр кривой.

Значения σ_{\max} , t_{\max} и p являются функциями дозы облучения:

$$\sigma_{\max} = 21,5 - 0,8d; \quad (2)$$

$$t_{\max} = 438d^{-0,013}; \quad (3)$$

$$p = (3,4 - 1,633d^{0,09}) \cdot 10^{-5}. \quad (4)$$

Подставив выражения 2, 3, 4 в 1, получим формулу, позволяющую (с погрешностью не более 10%) рассчитывать прочность соединений облученного полиэтилена со сталью для заданных доз облучения и температур формирования, значения которых лежат в исследованных диапазонах. Расчет σ для необлученного полиэтилена ($d = 0$) производится по формуле 1 с учетом 2, 4 и при $t_{\max} = 493$.

Анализ данных рис. 3 и сопоставление выражений 2 и 3 показывают, что облучение порошкообразного полиэтилена в атмосфере воздуха небольшими дозами (до 4 Мрад) является эффективным технологическим приемом, позволяющим получать высокопрочные металлополимерные соединения при значительно более низких температурах формирования.

Максимуму прочности при данной дозе, а также нисходящей ветви зависимости прочности от температуры формирования соответствует когезионный (по полимеру) тип разрушения. Это объясняется преобладанием адгезионной прочности над когезионной, падающей при больших дозах облучения и температурах формирования вследствие образования в объеме адгезионного шва газовых включений продуктов термической и термоокислительной деструкции полимера, локализуемых напряжением и увеличивающих дефектность шва. Снижением когезии полимера адгезионного шва объясняется уменьшение максимума прочности с ростом дозы. Можно предположить, что происходящее при этом смещение максимума в область более низких температур объясняется увеличением подвижности расплава полимера, его окислением при радиационной обработке, последующем отжиге и термическом воздействии при формировании соединения.

Данные дифференциального термического анализа показывают, что при увеличении дозы облучения порошкообразного полиэтилена до 10 Мрад температура плавления снижается незначительно (не более чем на 1°), положение максимума термоокисления (экзотермический пик на термограмме) смещается к более низким температурам. Анализ термомеханических характеристик таблеток, полученных прессованием (при комнатной температуре) порошкообразного полимера, показывает, что температура начала интенсивной деформации (сжатие под нагрузкой $0,8 \text{ кг/см}^2$) сначала увеличивается (от 130°C для исходного полиэтилена до 136°C при дозе 4 Мрад), а затем монотонно падает. Зависимость индекса расплава полиэтилена от дозы при 0,17 Мрад проходит через минимум. Экстремальные зависимости температур текучести полиэтилена, определенных по термомеханическим характеристикам, и индекса расплава от дозы облучения можно объяснить следующим образом. Под действием γ -излучения происходит окисление поверхности отдельных частиц порошкообразного полимера и их сшивание в объеме. Преимущественно поверхностный характер радиационного окисления полиэтилена подтверждается более интенсивным ростом полосы поглощения 1720 см^{-1} в инфракрасном спектре облучаемого в порошкообразном состоянии полиэтилена в сравнении с пленочным. Окисление частицы полимера сопровождается деструкцией в поверхностных слоях; образующиеся при этом низкомолекулярные продукты выполняют роль пластификаторов, увеличивающих подвижность расплава. На начальных этапах облучения скорость процесса сшивания в объеме, по-видимому, преобладает над скоростью окисления поверхности дисперсных частиц, поэтому в расплаве полимера происходит течение не только отдельных макромолекул, но и менее подвижных полимолекулярных образований; общая подвижность расплава полимера снижается. При дальнейшем облучении происходит более глубокое окисление частиц полимера, увеличивается количество низкомолекулярных продуктов, подвижность расплава полимера возрастает. Следовательно, смещение максимума прочности с ростом дозы в область низких температур объяснить только изменениями подвижности расплава полимера не представляется возможным, т. к. происходящее на начальных фазах облучения уменьшение этого параметра должно приводить к обратному эффекту. Процесс определяется, вероятно, кислородосодержащими функциональными группами, накапливающимися в полимере при облучении, отжиге и термическом воздействии при формировании соединения, а также соотношением адгезионной и когези-

онной прочности. Это предположение подтверждается результатами исследования адгезионных свойств порошкообразного полиэтилена, облученного и отожженного в вакууме.

Анализ результатов исследования адгезионных свойств пентапласта, поливинилбутираля и полиэтилена показывает, что по характеру влияния на прочность соединения с металлом повышение дозы предварительного облучения порошкообразного полимера соответствует увеличению температуры формирования.

Важным технологическим фактором формирования покрытий и клеевых соединений металлов на основе расплавов полимеров является длительность термообработки, влияние которой на адгезию полиэтилена нами проводилась при температурах формирования соединений, т. е. выше точки плавления полимера. В зависимости от длительности действия температуры, как и от дозы предварительного облучения полимера, адгезия полиэтилена проходит через максимум, смещающийся с увеличением действующей температуры в область меньших времен термообработки и доз облучения. Наблюдаемые изменения адгезии можно объяснить особенностями пленкообразования и монолитизации покрытий и клеевых швов из дисперсных полимеров, а также протеканием на границе раздела полимер — металл термоокислительных процессов, способствующих на начальных фазах повышению адгезии, а затем, вследствие накопления в зоне адгезионного контакта низкомолекулярных (жидких) продуктов термоокислительной деструкции, снижающих прочность. Повышение температуры обработки, равно как и дозы предварительного облучения, интенсифицирует процесс. Следовательно, во влиянии на адгезию полиэтилена между дозой предварительного облучения порошкообразного полимера и длительностью действия температуры наблюдается аналогия. Например, адгезия необлученного полиэтилена к стали для покрытия, полученного без предварительного нагрева металла, в зависимости от длительности действия температуры 175°C проходит через максимум (при 25 мин), соответствующий 5 кг/см (оценка адгезии методом отслаивания). Равнозначная прочность в системе сталь-облученный дозой 0,5 Мрад полиэтилен достигается при действии той же температуры в течение 3 мин (время, необходимое лишь для прогрева соединения и формирования покрытия). Оптимальными с точки зрения адгезионной прочности для покрытий без предварительного нагрева металла являются дозы облучения 0,1—1,2 Мрад, температуры обработки $150\text{—}185^\circ\text{C}$ и времена их действия 3—12 мин, для покрытий и клеевых швов металл-

полимер-металл, формируемых с предварительным нагревом металла, дозы облучения 0,5—3 Мрад, температуры 160—200°C, времена открытой выдержки расплава 20—80 сек.

При плакировании и склеивании металлов, формировании слоистых металлополимерных материалов и в ряде других процессов исходный термопластичный материал используется в виде пленки. Известно, что адгезионная способность пленочного полиэтилена гораздо ниже, чем порошкообразного. Нами установлено, что применение подслоя толщиной 5—50 мк из предварительно облученного (на воздухе) порошкообразного полиэтилена, нанесенного перед формированием соединения металл — пленочный полиэтилен — металл на поверхность металла или пленки полимера, позволяет резко интенсифицировать процесс получения соединения за счет снижения необходимых для достижения высокой адгезии температуры формирования и времени ее действия. Например, при формировании соединений с предварительным нагревом металла применение подслоя (рис. 4) из облученного до-

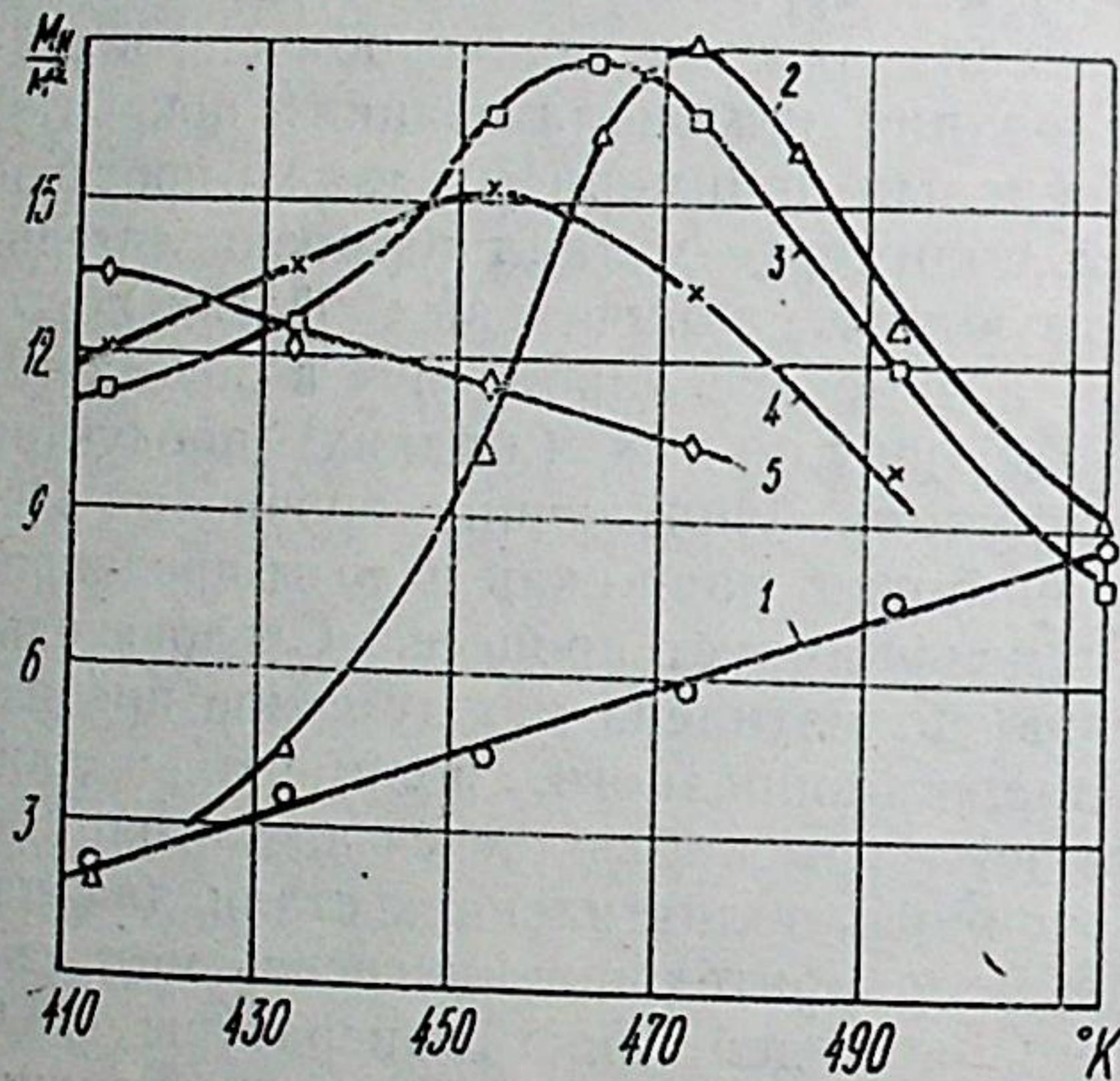


Рис. 4. Зависимость прочности соединений пленочного полиэтилена со сталью от температуры формирования. 1—пленка без подслоя; 2–5—с подслоем порошкообразного полиэтилена, облученного дозами 0; 0,12; 0,49; 2,45 Мрад соответственно

замы 0,1—2,5 Мрад полиэтилена позволяет снизить температуру максимума прочности соединений сталь — пленочный полиэтилен — сталь на 100—120° без уменьшения его абсолютно значения (кривая 1 на рис. 4 проходит через максимум при 300—320°C). В соединении алюминий — пленочный полиэтилен — алюминий, формируемом без предварительного нагрева металла, максимальная адгезия 0,6 кг/см (оценка методом отслаивания подложки) достигается спустя 3,5—4 часа прогрева соединения при 170°C. Физико-механические, диэлек-

трические и другие свойства полимера при этом значительно ухудшаются. Применение подслоя из облученного дозой 0,5 Мрад порошка полимера, нанесенного (электростатическим методом) на поверхность алюминия, позволяет сократить время действия температуры в 8—10 раз, повысить адгезию до 1 кг/см, сохранив при этом объемные свойства полимера.

Одним из наиболее технически ценных результатов радиационного модифицирования блочного полиэтилена является улучшение (в определенном интервале доз) прочностных характеристик и повышение термостабильности полимера. Нами исследована деформируемость облученных адгезионных соединений сталь — полиэтилен — сталь при одновременном действии нормальной к плоскости адгезионного шва постоянной нагрузки (3,2 кг/см²) и линейно (со скоростью 5 град/мин) нарастающей температуры (20—300°C). Установлено, что в результате облучения дозами 10—33 Мрад диапазон рабочих температур соединения существенно расширяется. Например, температура начала интенсивной деформации (потери прочности) необлученного соединения (нагрузка 3,2 кг/см²) лежит около 130°C; при дозе 30—33 Мрад она повышается до 280—300°C. Дальнейшее увеличение дозы облучения соединений не приводит к снижению их деформируемости.

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРА И МЕТАЛЛА, НАХОДЯЩИХСЯ В АДГЕЗИОННОМ КОНТАКТЕ

На поверхности раздела металл — полимер при формировании адгезионных швов и покрытий, при их монолитизации и последующей эксплуатации протекают сложные физико-химические процессы, существенно влияющие на адгезионную прочность.

Известно, что физико-механические свойства полимеров зависят от их надмолекулярного строения. Нами изучено влияние поверхности подложки (медь, сталь, алюминий) как искусственного структурообразователя на надмолекулярную структуру граничного с металлом слоя кристаллизующегося полимера (полиэтилена, политрифторхлорэтилена). Металлическая подложка инициирует образование структуры с перпендикулярной к поверхности подложки ориентацией и толщиной ориентированного слоя 5—50 мк, зависящей от режима охлаждения. Следовательно, поверхность металла может влиять на свойства полимера на расстояниях, неизмеримо больших радиуса действия специфических поверхностных сил.

Предполагалось, что структура и состав поверхности металла в адгезионном контакте с полимером не изменяются,

однако выполненные нами исследования показали, что, например, при формировании на металлах покрытий из расплавов полимеров в ряде случаев происходит восстановление металлов из окислов, а также «растворение» поверхностных слоев металлов расплавом полимера. Процесс «растворения», происходящий в присутствии кислорода и активируемый при γ -облучении, имеет место как в статическом, так и динамическом металлополимерном контакте и носит избирательный характер. Например, полиэтилен хорошо «растворяет» свинец, серебро, железо, но плохо «растворяет» медь, висмут, алюминий; пентапласт хорошо «растворяет» цинк, свинец, но не «растворяет» медь и т. д. На избирательной способности полимеров к «растворению» ряда металлов основан предложенный нами способ модифицирования поверхностных свойств сплавов металлов: при контакте расплава полимера с поверхностью сплава металла последняя обогащается «нерастворимыми» в полимере компонентами сплава.

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ И РЕЖИМОВ НАГРЕВА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА

Перед адгезированием поверхность металла, как правило, подвергается механической обработке, что приводит к нарушению равновесной структуры поверхности, повышению ее активности и изменению других физико-химических свойств. С течением времени свойства поверхности стабилизируются, приближаясь к исходным (до механической обработки), активность поверхности уменьшается, при этом изменяются и ее адгезионные свойства.

Исследование зависимости прочности адгезионных металлополимерных соединений от времени экспозиции (при нормальных условиях) механически обработанной металлической поверхности до ее адгезирования показало, что в условиях, когда термоокисление полимера способствует увеличению адгезии, а повышение активности металлической поверхности ускоряет процесс окисления полимера, прочность адгезионных соединений возрастает. Если же термоокисление уменьшает прочность соединения, то аналогичным образом влияет и увеличение активности металла. Расчет коэффициентов корреляции для кривых, описывающих изменение во времени интенсивности экзоэлектронной эмиссии с поверхности стали и соответствующей прочности соединений сталь — полиэтилен показал существование между ними тесной корреляционной связи.

Для полярных полимеров, адсорбция которых на поверхности металла обеспечивает достаточно прочную связь поли-

мер-металл (вплоть до когезионного разрушения), а поверхность металла несущественно влияет на термоокисление полимера, прочность адгезионных соединений практически не зависит от активности металлической поверхности.

В результате нагрева в среде воздуха поверхность металла покрывается пленкой окислов, экранирующей силовое поле металла и определяющей его поверхностные свойства. С ростом толщины окисной пленки пористость ее, т. е. степень развитости поверхности, увеличивается, что при постоянстве адгезионной восприимчивости единицы поверхности способствует повышению прочности соединения. С другой стороны, увеличение толщины окисной пленки сопровождается, как правило, снижением ее прочности, и в итоге окисная пленка может оказаться наиболее слабым звеном соединения.

Нами исследовано влияние степени предварительного окисления поверхности металла (сталь Ст. 3) на прочность адгезионного соединения с полиэтиленом марки П-4009. Установлено, что при предварительном нагреве образцов до 330°C и последующем охлаждении до температуры формирования прочность адгезионного соединения выше, чем при нагреве только до температуры формирования, во всем исследованном диапазоне (140—260°C) температур. Исследовано влияние многократного нагрева металла (с охлаждением до комнатной температуры и последующим нагревом до заданной температуры формирования). Установлено, например, что эффективным является следующий режим: нагрев до температуры 230—300°C, охлаждение до комнатной (при нормальных условиях), последующий нагрев до 200°C и формирование соединения при этой температуре. Прочность полученных таким образом адгезионных соединений на основе полиэтилена составляет 200—260 кг/см².

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ К МЕТАЛЛАМ

Анализ результатов исследования адгезионных свойств радиационно-модифицированных полимеров и влияния на адгезию термовременных воздействий позволил создать новый принцип получения металлополимерных соединений, согласно которому в зазор соединяемых деталей вводят тепловыделяющий электропроводный элемент, покрытый адгезивами, например, на основе облученных полимеров, обеспечивающими высокую прочность соединения. Этот принцип положен в основу разработанного нами способа получения многослойных

металлополимерных материалов на основе пленок полимера и металла, изготовляемых путем сматывания исходных материалов в рулон и генерирования непосредственно в слоях металла тепловой энергии электрическим способом. Для повышения адгезионной способности неполярных полимеров осуществляют предварительное модифицирование их поверхности, например, методом радиационной прививки, или применяют подслои на основе облученных полимеров.

Высокоскоростной подвод тепловой энергии от металла в зону контакта его с полимером эффективен также для повышения адгезии в армированных металлополимерных изделиях, получаемых например, методом литья под давлением. Прочность соединения сталь — поликапроамид, сформированного при значительной разности температур между расплавом полимера и металлом, в результате прогрева металла существенно увеличивается. Однако для неполярных полимеров, например полиэтилена, этот прием недостаточно эффективен. Поэтому нами разработаны более универсальные методы повышения адгезии полимеров к металлам, согласно одному из которых на поверхность металла предварительно наносят полимерное покрытие при температурно-временных режимах и дозах предварительного облучения, обеспечивающих высокую адгезию полимера к металлу. Затем поверхностный слой покрытия насыщают растворителем и контактируют с совместимым с ним блочным полимером или его расплавом. В случае необходимости применяют дополнительный прогрев. Применение этого способа, например, при изготовлении металлополимерных изделий методом литья под давлением, позволяет снизить внутреннее напряжение и увеличить прочность соединения в 10—12 раз.

Нами разработан способ получения металлополимерных соединений, основанный на принципе механической адгезии, для осуществления которого на поверхность металла наносят изолированные или связанные микроучастки полимера, закрепляемые затем электролитически осажденным металлом. Сформированные с таким подслоем соединения обладают высокой прочностью и устойчивостью. Микромозаичный металлополимерный слой может выполнять также самостоятельные функции, например, использоваться в качестве антифрикционного покрытия. Принцип механической адгезии положен также в основу разработанного способа плакирования металла полимерными покрытиями. Лимитирующим фактором прочности соединения в этих случаях является когезионная прочность полимера, которая для сшивающихся полимеров может быть повышена ионизирующим облучением.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние радиационного и термического воздействия на адгезию термопластичных полимеров к металлам. Установлено, что увеличение дозы предварительного γ -облучения порошкообразных полимеров соответствует увеличению температуры формирования адгезионных металлополимерных соединений. Определены оптимальные дозы облучения пентапласта, поливинилбутираля и полиэтилена и термовременные условия формирования соединений на их основе.

2. Исследовано влияние на адгезию полиэтилена к стали дозы предварительного облучения полимера и длительности термообработки (в расплавленном состоянии) покрытий и клеевых швов. Показано, что как с увеличением дозы, так и длительности термообработки адгезия проходит через максимум, положение которого с повышением температуры смещается в область меньших времен термообработки и более низких доз облучения. Отмечена аналогия во влиянии на адгезию полиэтилена дозы облучения и длительности термообработки.

3. Исследована деформируемость облученных адгезионных соединений сталь — полиэтилен при одновременном действии нормальной к плоскости адгезионного шва нагрузки и линейно нарастающей температуры. Установлено, что в результате облучения температура потери прочности соединения сдвигается в область более высоких температур: от 130°C (для необлученного) до 280—300°C (при дозе 30—33 Мрад).

4. Исследована адгезия пленочного полиэтилена к металлам. Показано, что применение подслоя толщиной 5—50 мк на основе облученного дозой 0,1—2,5 Мрад порошкообразного полиэтилена, позволяет снизить необходимые для обеспечения высокой адгезии температуру нагрева на 100—120°C и время ее действия в 8—10 раз.

5. Исследовано влияние состояния поверхности стали после механической обработки и нагрева на ее адгезионные свойства. Установлена корреляционная зависимость между прочностью соединений на основе полиэтилена и активностью поверхности металла, обусловленной механической обработкой и оцениваемой по интенсивности экзоэлектронной эмиссии. Определены режимы нагрева, позволяющие получать высокопрочные адгезионные соединения.

6. Исследованы некоторые физико-химические процессы на границе раздела полимер — металл, имеющие место при формировании и монолитизации покрытий. Установлено, что

расплавы полимеров могут «растворять» поверхностные слои металлов, причем процесс «растворения» активируется при γ -облучении. Предложен способ модифицирования поверхности сплавов металлов, основанный на избирательной способности полимеров к «растворению» ряда металлов.

7. В результате исследования адгезионных свойств радиационно-модифицированных полимеров и влияния на адгезию термовременных воздействий создан новый принцип адгезионного соединения изделий, основанный на использовании промежуточного тепловыделяющего элемента, предварительно покрытого полимерами. Разработан рулонный способ получения слоистых металлополимерных материалов на основе пленок полимера и металла, адгезионно формируемых за счет тепловой энергии, генерируемой слоями металла под действием электрического тока.

Предложены способы повышения адгезии полимеров к металлам с помощью микро мозаичного металлополимерного подслоя, путем высокоскоростного прогрева металла в армированных металлополимерных изделиях и другие способы, защищенные авторскими свидетельствами СССР.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Новый способ получения металлополимерных соединений. Механика полимеров, № 2, 1971.
2. Адгезионная способность облученного полиэтилена. Доклады АН БССР, № 10, 1971.
3. Особенности формирования покрытий и клеевых швов из порошкообразных полимеров. Доклады АН БССР, № 3, 1970.
4. Исследование процессов взаимодействия расплавов полимеров с металлами. Доклады АН БССР, № 8, 1970.
5. Влияние поверхности подложки на сферолитную структуру полимерных покрытий. Известия АН БССР, физ.-техн. серия, № 1, 1970.
6. К методике исследования адгезионной прочности. Лакрасочные материалы и их применение, № 1, 1969.
7. Электрохимический метод оценки типа разрушения адгезионных соединений. Заводская лаборатория, № 4, 1969.
8. Методы получения металлополимерных материалов. В сб.: «Процессы и аппараты производства полимеров», Москва, 1970.
9. О взаимовлиянии полимера и металла при статическом и динамическом контакте. В сб.: «Физико-химическая механика трения», Москва, 1971.

10. Получение слоистых материалов на основе пленок полимера и металла. В сб.: «Полимерные пленки и их свойства, области применения», Ленинград, 1971.

11. Прочность клеевых соединений на основе облученных полимеров. В сб.: «Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов», Ленинград, 1971.

12. Влияние модифицирования и условий получения на адгезию и некоторые другие свойства полимерных покрытий. Сборник трудов III республиканской конференции по исследованию и применению полимерных материалов в машино- и приборостроении, Минск—Гомель, 1971.

По результатам исследований созданы изобретения:

13. Способ получения многослойного материала. Авт. свид. № 231098.

14. Способ изготовления металлополимерных покрытий. Авт. свид. № 251124.

15. Способ склеивания термопластичного неэлектропроводного материала с электропроводным. Авт. свид. № 260052.

16. Способ плакирования металла полимерными термопластическими покрытиями. Авт. свид. № 260047.

17. Способ изготовления армированных металлом изделий из термопластов. Авт. свид. № 260152.

18. Способ обнаружения и устранения несплошностей неэлектропроводных покрытий на металлах. Авт. свид. № 267787.

19. Способ соединения заготовок. Авт. свид. № 319561.

Результаты исследований доложены и обсуждены:

1. На XVII Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, январь 1969.

2. На Всесоюзном научно-техническом семинаре «Клеи и соединения на их основе», Москва, июль 1970.

3. На III республиканской конференции по исследованию и применению полимерных материалов в машино- и приборостроении, Гомель, январь 1971.

4. На Научно-технической конференции «Инженерная механика полимеров», Гомель, апрель 1970.