

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ К ИССЛЕДОВАНИЮ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ОСНОВОЙ

*Подольская государственная аграрно-техническая академия,
ул. Шевченко 13, г. Каменец-Подольский, 32300, Хмельницкая область, Украина*

Обладая высокими физико-механическими и антифрикционными свойствами, но низкой адгезионной прочностью с металлической подложкой, покрытие не может быть применено для восстановления деталей.

Для объяснения процесса сцепляемости между контактирующими телами выдвинуто много теорий адгезии: механическая, адсорбционная микрореологическая, реологическая, электрическая (электронная), электрорелаксационная, диффузионная, молекулярно-кинетическая и др.

Впервые исследования по адгезии были проведены в 20-х годах Мак-Беном [1, 2], который рассматривал этот процесс как механическое заклинивание клеевого слоя в порах подложки. Эта теория получила название механической и приемлема в основном к высокопористым субстратам. Она не может объяснить процесс склеивания полированных деталей.

В работах Дебройна, Мак-Ларена найдено отражение адсорбционная теория адгезии [3]. Она рассматривает адгезию как результат проявления сил межмолекулярного взаимодействия между контактирующими поверхностями и подчиняется «правилу полярности», то есть молекулы адгезива и субстрата должны быть либо полярные, либо неполярные. Это мнение является ошибочным по отношению к полярным субстратам, которые могут быть склеены неполярным адгезивом. Кроме этого, на практике разрушение адгезионного соединения сопровождается деформацией адгезива или субстрата и зависит от скорости приложения нагрузки, в то время как работа разрыва межмолекулярных или химических связей не должна иметь скоростной зависимости. Адсорбционная теория касается только собственно адгезии, которая имеет место на поверхности раздела фаз и упускает из виду адгезионную прочность [4].

Авторами [5] развита электрическая теория, в основе которой лежит представление о решающем влиянии двойного электрического слоя, образующегося при контакте двух поверхностей. Разрушение адгезионной связи представляет собой процесс разведения «обкладок микроконденсатора».

Явления, имеющие место при донорно-акцепторном взаимодействии в зоне контакта, нашли развитие в электронной теории, которая рассматривает механизм образования двойного электрического слоя как переход электронов через границу фаз.

Электронная и электрическая теории имеют ряд слабых мест. В частности, в них не рассматриваются закономерности формирования адгезионного соединения, не уделяется должного внимания характеру истинной площади контакта, а также они не могут объяснить высокие адгезионные свойства саженаполненных и токопроводящих адгезивов.

Электрорелаксационная теория развита в работе [6], в которой адгезионная прочность определялась природой сил взаимодействия между адгезивом и субстратом, истинной площадью контакта, диэлектрической проницаемостью среды между контактирующими точками. Автором [6] учитывался релаксационный характер механических свойств полимеров, однако недостаточное внимание уделялось собственно адгезии – закономерностям формирования адгезионной связи.

В основе диффузионной теории, предложенной С.С. Воюцким, адгезия полимеров сводится к диффузии цепных молекул, исчезновению границы между адгезивом и субстратом и образованию прочной связи между ними [7]. Диффузионная теория в основном приемлема для системы полимер-полимер и не объясняет механизма процесса склеивания стекла, металлов и т.д.

А.А. Берлиным и Б.Е. Басиным развита молекулярная теория адгезии, которая рассматривает взаимодействие адгезива и субстрата как сложный физико-химический процесс, учитывая особенно-

сти микроструктуры полимеров. Молекулярная теория большое внимание уделяет термодинамике адгезии – соотношениям поверхностных энергий контактирующих тел, закономерностям растекания адгезива [8].

При формировании соединения также учитывается поверхностная и объемная диффузии, микрореология.

Реологический подход развит в работах Я.О. Бикермана [9] в которых показано, что прочность адгезионного соединения определяется в основном когезионными свойствами контактирующих тел. В этой теории упускается роль химической и молекулярной природы адгезивов, специфика поведения полимеров в граничных слоях.

На основании вышеизложенного можно считать, что все эти теории, по существу, рассматривают частные вопросы и в основном дополняют или совершенствуют друг друга.

С технологической позиции наиболее важными являются эксплуатационные характеристики, отражающие адгезионное взаимодействие – это адгезионная прочность полимерных покрытий с подложкой и их стабильность, которые представляют собой суммарный эффект взаимодействия различных факторов.

В процессе формирования адгезионного контакта системы полимер-металл с течением времени происходит увеличение истинной поверхности контакта и числа связей, соединяющих контактируемые поверхности. В соответствии с концепцией, развитой в работах В.Е. Гуля и сотрудников [10 – 12], величина истинной поверхности контакта может изменяться в результате микрореологических процессов затекания полимерного адгезива в микронеровности поверхности субстрата.

Анализ кинетики микрореологического процесса показывает, что аналитический подход к количественному определению адгезионной прочности, может быть применен при нанесении покрытий из композиции на основе фенолоформальдегидной смолы, методом прямого прессования. Таким образом, когда металлический субстрат представляет собой поверхность с развитым микрорельефом, а адгезив - композицию на основе модифицированной фенолоформальдегидной смолы Р2М, находящуюся в вязкотекучем состоянии, протекание микрореологических процессов представляется наиболее вероятным.

При нанесении покрытий из предложенной антифрикционной полимерной композиции [13] можно выделить три ее различных физических состояния (см. рис.), которые по-разному влияют на образование адгезионных связей: исходное, вязкотекучее, отвержденное.

Первое состояние прессматериала можно разбить на три стадии. На первой стадии заполняются промежутки между частицами за счет лучшей их упаковки; на второй – в основном возникают силы межмолекулярного взаимодействия; третья – связана с объемным сжатием, уплотненной прессконпозиции. Эта стадия, вероятно характеризуется началом адгезионного соединения системы полимер-металл .

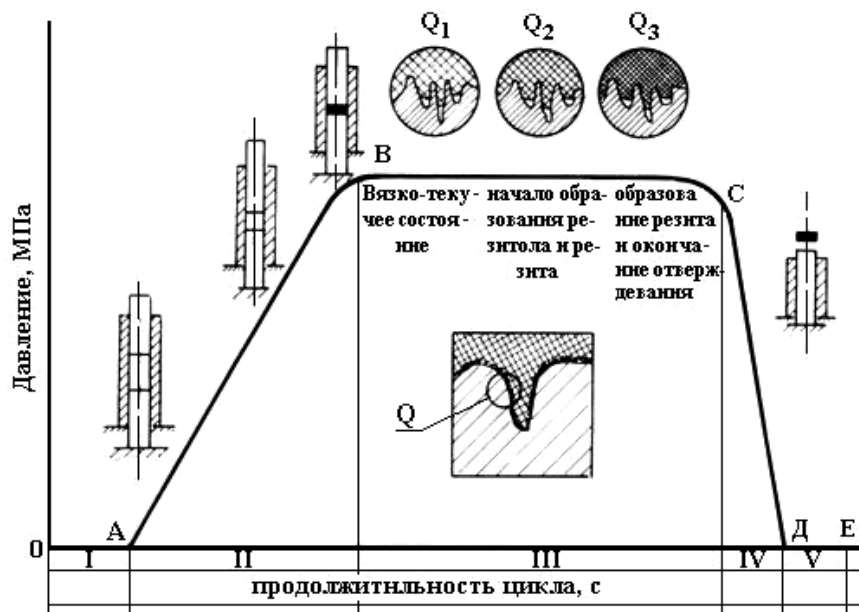


Схема процесса образования адгезионного соединения системы полимер-металл.

OA – I заполнение прессформы; AB – II сжатие прессконпозиции; BC – III выдержка под давлением; CD – IV размыкание прессформы; DE – V съем детали

Прочность связей на границе адгезив – субстрат определяется характером отверждения композиции, который определяется вязкотекучим и отвержденным состоянием.

Вязкотекучее и отвержденное состояние композиции на основе модифицированной фенолоформальдегидной смолы Р2М также можно разделить на три стадии. Первая стадия соответствует пластично-вязкому состоянию материала. Время и длительность пребывания прессматериала в вязкотекучем состоянии определяется скоростью химического процесса – поликонденсацией низкомолекулярных продуктов, имеющих в исходном прессматериале. На этой стадии, по-видимому, происходит протекание микрореологических процессов и в основном формируется адгезионное соединение системы полимер – металл.

Вторая стадия, идущая с большой скоростью, зависит в основном от скорости образования резитола и резита. На этой стадии материал покрытия получает определенную, присущую ему механическую прочность и выделяется основное количество летучих и влаги. Адгезионные связи на этой стадии характеризуются эксплуатационными свойствами – адгезионной прочностью покрытия с подложкой.

Третья стадия – отверждение, идущее с малой скоростью, связано с завершением структурирования. Отверждение на этой стадии идет, в основном, вследствие образования окончательного продукта – резита.

После окончательного отверждения композиции и извлечении восстановленной детали из прессформы начинается охлаждение путем теплоотдачи от поверхности покрытия в окружающую среду. Происходит усадка и ряд других явлений с ней связанных, приводящих к объемным и линейным изменениям. В покрытии при этом неизбежно возникают остаточные напряжения, которые увеличивают или уменьшают адгезионную прочность системы полимер – металл.

На кинетику микрореологического процесса влияет давление, температура и время контакта расплава с подложкой. Если оценить величину адгезии напряжением, необходимым для разрушения адгезионного соединения σ_p , то по аналогии с выражением для когезионной прочности можно получить [12]:

$$\sigma_p = K_1 \cdot v \cdot e^{E_p / RT_p}, \quad (1)$$

где K_1 – коэффициент, учитывающий природу адгезива и субстрата, а также факторов, действующих в процессе формирования адгезионного соединения; v – скорость нагружения; E_p – энергия активации адгезионного разрушения; R – универсальная газовая постоянная; T_p – температура разрушения.

Следовательно, при лучшем заполнении полимером дефектов, углублений, пор поверхности, более полно реализуются условия межмолекулярного или химического взаимодействия, природа которых может быть различна. Если заполнение микродефектов происходит вследствие развития деформации вязкого течения ε , то влияние на адгезионную прочность факторов, действующих в процессе формирования адгезионного соединения, можно учесть, зная зависимость ε от температуры контакта T_k , давления прессования P_1 , времени контакта t_k . Зависимость ε от P_1 представлена в следующем виде:

$$P_1 = \eta_0 e^\alpha \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2)$$

где P_1 – давление прессования, вызывающее течение расплава; η_0 – коэффициент вязкости при линейной деформации; α – барический параметр вязкости.

В свою очередь η_0 зависит от температуры в зоне контакта:

$$\eta_0 = A e^{E_a / RT_k}, \quad (3)$$

где E_a – энергия активации вязкого течения; A – предэкспоненциальный множитель.

Таким образом,

$$\varepsilon = \frac{P_1}{A} \cdot t_k \cdot e^{-\left(a + \frac{E_a}{RT_k}\right)}. \quad (4)$$

Так как число связей, образовавшихся за счет межмолекулярного взаимодействия, пропор-

ционально поверхности контакта расплава и субстрата с развитым микрорельефом, то K_f в уравнении (1) пропорционально ε . Тогда, подставляя выражение (2) в уравнение (1), получим зависимость напряжения, вызывающего разрушение адгезионного соединения:

$$\sigma_p = \frac{KP_1 \cdot v}{A} \cdot t_k \exp \left[- \left(a + \frac{E_a}{RT_k} - \frac{E_p}{RT_p} \right) \right]. \quad (5)$$

Следует полагать, что по мере того, как будет реализовываться способность полимера заполнять микродефекты, роль факторов, влияющих на адгезию в процессе формирования адгезионного соединения, будет уменьшаться. Наступит момент, когда увеличение давления, температуры и времени контакта не будет сопровождаться ростом σ_p .

Увеличение температуры антифрикционной термореактивной композиции будет оказывать двойкий эффект на рост истинной площади контакта. По-видимому, в определенном интервале температур за счет уменьшения вязкости расплавленной массы будет увеличиваться площадь истинного контакта, то есть и адгезионная прочность, но с ростом температуры, начиная с какого-то предела, в связи с увеличением скорости отверждения термореактивной смолы, она может затвердеть намного раньше, чем заполнит поры субстрата, что вызовет уменьшение площади контакта. Следовательно, диапазон температур должен быть в строго определенных пределах.

Предполагается, что прикладываемое давление и время выдержки под давлением в определенном интервале также будет положительно воздействовать на формирование адгезионного соединения. Однако чрезмерное увеличение давления может вызвать разрушение уже сформировавшихся связей, и чем больше время выдержки под давлением, тем слабее они будут.

Таким образом, для получения максимальной адгезионной прочности при нанесении покрытий из предложенной антифрикционной композиции, необходимо, варьируя на определенных уровнях температуру, давление и продолжительность процесса, определить их оптимальный диапазон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М., 1968.
2. Москвитин Н.И. Физико-химические основы склеивания и прилипания. М., 1964.
3. Дебройн Н.А. Некоторые вопросы адгезии // Химия и технология полимеров. 1961. № 6. С. 126.
4. Берлин А.А., Басин В.Е. // Адгезия и прочность адгезионных соединений / МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского. № 1. М., 1968. С. 22–29.
5. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. М., 1949.
6. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. М., 1968.
7. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960.
8. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., 1974.
9. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров // Успехи химии. Т. 9. Вып. 8. 1972. С. 1431–1436.
10. Гуль В.Е., Генель С.В. Микрореологические представления об адгезии пленочных полимерных материалов // Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., 1968. С. 30–38.
11. Гуль В.Е., Вахрушина Л.Н. Исследование механизма адгезии в зоне контакта металл – расплав полимера // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. (А) 18. № 1. С. 122–126.
12. Гуль В.Е., Кудряшова Л.Л. // Адгезия полимеров. М., 1968. С. 134–136.
13. А.с. № 1218661 СССР. Антифрикционная композиция / Дудчак В.П., Коляско И.В., Петров Ю.Н. и др. / Изобретение. 1985 г.

Поступила 26.06.02

Summary

In clause the review of the existing theories adhesion is made, their advantages and lacks are analyzed. At drawing polymeric compositions on a basis fenolformaldegid of pitch by a method of direct pressing the course microreologic of processes is represented to us by most probable.