

05

Динамика прочности адгезионных соединений полимеров со сталью

© В.И. Веттегрень,¹ А.Я. Башкарев,² Р.И. Мамалимов,¹ В.В. Сытов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „НПК„СТЭП“,
198099 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 3 февраля 2016 г.)

Проведены исследования временных зависимостей прочности адгезионных соединений между полимерами (эпоксидным клеем и полиамидом) со сталью 45 при различных температурах. Они описаны как результат скоростей двух противоположных процессов. Первый — увеличение прочности, вызванный образованием координационных соединений между молекулами полимеров и ионами Fe^{2+} . Второй — уменьшение прочности, вызванное разрывами молекул клея или полиамида под влиянием внутренних напряжений. Определены значения энергии активации этих процессов.

Введение

В настоящее время полимеры — эпоксидные клеи и полиамиды широко используются для склеивания металлов или нанесения на их поверхность антифрикционных покрытий. Важнейшей характеристикой соединений полимеров с металлами является их прочность. Известно, что временная зависимость прочности таких соединений имеет экстремум: после приведения в контакт полимера с металлом она растет, достигает максимального значения, а затем уменьшается (см. ниже, рис. 1 и 2). Обычно такую зависимость трактуют на основе предположения, что между полимером и металлом образуются адгезионные связи, концентрация которых с течением времени вначале растет, а затем уменьшается. Полагают, что прочность соединения пропорциональна концентрации таких связей. Отсюда и их название — прочность адгезионной связи. Однако природа этой связи до последнего времени оставалась неизвестной. Наиболее широко распространено представление, что окисел на поверхности стали образует химические или водородные связи с молекулами клеев или полиамидов [1–4]. В этом случае толщина граничного слоя между клеем и окислом не должна значительно превышать ≈ 1 нм. Между тем исследование поверхностей разрушения адгезионных соединений в оптический микроскоп показывает, что на металлах, как правило, остается пленка полимера толщиной до ~ 100 мкм. Это означает, что прочность связи между металлом и полимером больше прочности клея. Об этом же говорят и результаты исследования температурных зависимостей прочности соединений на основе эпоксидных смол и полиамидов со сталями [5–7]. Они показывают, что энергия активации разрушения таких соединений равна энергии активации разрыва химических связей в клеях и полиамидах. Это противоречит мнению, что измеряемая на опыте прочность

соответствует прочности химических или водородных связей молекул полимеров со сталями.

Эти факты стимулировали новые исследования природы связей между металлами и полимерами методами инфракрасной и люминесцентной спектроскопии [8–11]. Известно, что для создания адгезионного соединения смесь эпоксидной смолы с отвердителем или расплава полиамида наносят на поверхность металла. В течение времени, достигающего десятков часов, клей и полиамид становятся твердыми. Одновременно растет прочность адгезионной связи между металлом и полимером. Исследования показали [8–11], что в течение этого времени ионы Fe^{2+} из сталей диффундируют в смесь смолы и отвердителя или полиамид на расстояние ~ 100 мкм и образуют координационную связь с группировками CN, входящими в состав молекул этих полимеров. Это ведет к сжатию скелета молекул и увеличению их прочности. В результате около поверхности металла образуется „диффузный“ слой, насыщенный такими соединениями. Его прочность выше прочности полимеров, и при разрушении трещина проходит над этим слоем. Поэтому и энергия активации разрушения соединения полимера с металлом совпадает с энергией активации разрыва химических связей в полимере. Разрушение является не адгезионным, а когезионным.

Этот результат заставил вновь обратиться к вопросу о природе временной зависимости прочности соединений полимеров с металлами.

Методика эксперимента

Исследовали временные зависимости прочности соединения стали 45 и двух полимеров: клея на основе блок-сополимера эпоксидной диановой смолы и низкомолекулярного бутадиеннитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами — (KVS-31) и полиами-

да 54 (РА-54). Образцы представляли собой 2 цилиндра из стали 45 диаметром 1 и длиной 2.5 см, склеенные торцами. На полированную торцевую поверхность цилиндра наносили смесь эпоксидной смолы с отвердителем или расплав полиамида. Затем к нему прижимали другой цилиндр и помещали в приспособление, обеспечивающие точность центровки образца и требуемое прижимное усилие. Толщина слоя полимера после затвердевания составляла ~ 1 mm.

Образцы разрывали со скоростью нагружения $\dot{\sigma} \approx \approx 5$ МПа/min при помощи рычажного устройства, сконструированного в лаборатории. Время до разрушения t_f — ≈ 10 –100 с. Разрывали не менее 5 образцов при комнатной температуре. Полученные результаты усредняли. Разброс прочности не превышал 10% от среднего значения.

Интерпретация временных зависимостей прочности

Временные зависимости прочности соединений стали 45 с клеем, КВС-31 и полиамидом РА 54 показаны на рис. 1 и 2. Видно, что сначала прочность растет, при времени $t = t_m$ достигает максимального значения, а затем уменьшается.

Какова же природа изменений прочности с ростом температуры?

Как уже упоминалось, при $t < t_m$, согласно проведенным ранее исследованиям [8–11], ионы F^{2+} диффундируют из стали в полимер и вступают в координационную связь с его молекулами. Это и ведет к увеличению прочности адгезионного соединения. Скорость этого процесса определяется скоростью диффузии ионов в полимер, которая, в свою очередь, задана подвижностью молекул в нем. С течением времени полимер затвердевает, и подвижность молекул уменьшается. Это ведет к уменьшению скорости увеличения прочности.

Коэффициент теплового расширения твердого полимера на порядок выше, чем металла [12]. Это обуславливает существование напряжений, которые вызывают разрывы молекул в полимере и ведут к его разрушению. Поэтому при $t > t_m$ прочность начинает уменьшаться.

Таким образом, временная зависимость прочности задана скоростью протекания двух последовательных событий: увеличения прочности полимера вследствие образования координационных связей и последующего ее уменьшения из-за накопления разрывов молекул.

Пусть σ — прочность в момент времени t , тогда выражения для скоростей изменения прочности имеют следующий вид:

$$d\sigma/dt = k_b(\sigma_\infty - \sigma), \tag{1}$$

$$d\sigma/dt = -k_d\sigma, \tag{2}$$

где σ_∞ — значение прочности при $t \rightarrow \infty$ в отсутствие явления ее уменьшения.

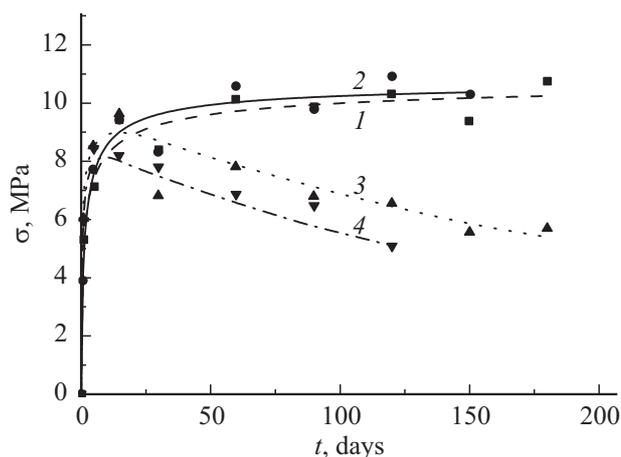


Рис. 1. Временные зависимости прочности соединения стали 45 с клеем KVS-31 при различных температурах, К: 1 — 340, 2 — 360, 3 — 390, 4 — 400.

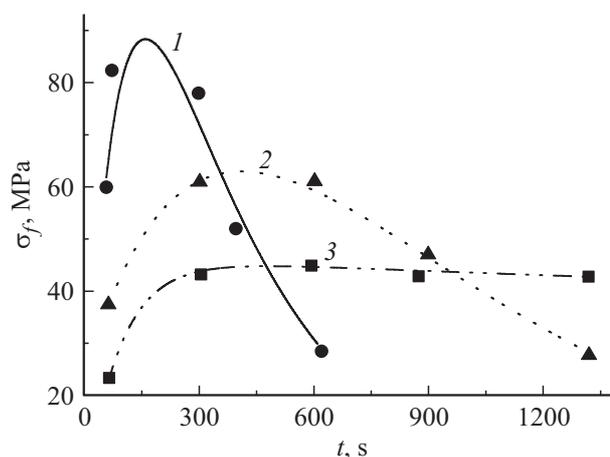


Рис. 2. Временные зависимости прочности соединения стали 45 с полиамидом РА 54 при различных температурах, К: 1 — 633, 2 — 553, 3 — 513.

Константы скоростей увеличения k_b и уменьшения k_d прочности связаны с энергиями активации этих процессов, U_b и U_d связаны с температурой уравнениями Аррениуса:

$$k_b = k_0 \exp\left(-\frac{U_b}{kT}\right), \tag{3}$$

$$k_d = k_0 \exp\left(-\frac{U_d}{kT}\right). \tag{4}$$

Поскольку прочность при малых временах растет, то $k_b > k_d$. Это приводит к следующему приближенному решению уравнений (1) и (2):

$$\sigma \approx A[\exp(-k_b t) - \exp(-k_d t)], \tag{5}$$

где A — опытный коэффициент.

Аппроксимация временных зависимостей прочности адгезионных соединений выражением (5) показана на

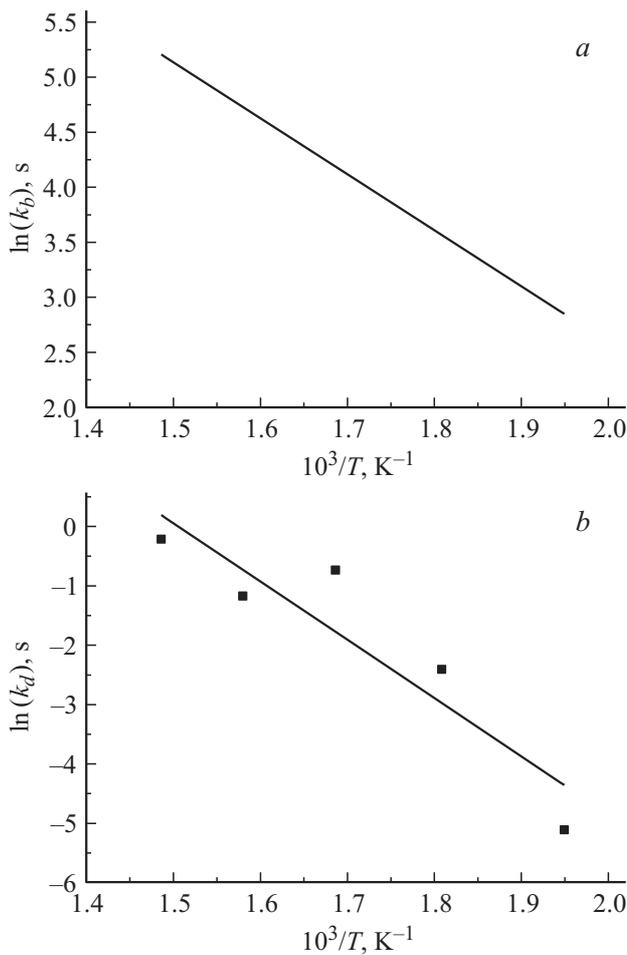


Рис. 3. Зависимости $\ln k_b$ (a) и $\ln k_d$ (b) от обратной температуры для соединения стали 45 с PA 54.

рис. 1 и 2 сплошными линиями. Оказалось, что они хорошо описывают экспериментальные данные для соединений стали 45 с KVS-31 и PA 54. Это позволило определить значения k_b и k_d .

Из уравнений (3) и (4) следует, что

$$\ln k_b = \ln k_0 - U_b/kT, \quad (6)$$

$$\ln k_d = \ln k_0 - U_d/kT. \quad (7)$$

Примеры зависимостей $\ln k_b$ и $\ln k_d$ от обратной температуры изображены на рис. 3 для адгезионного соединения PA 54 со сталью 45. Видно, что в согласии с (6) и (7) экспериментальные точки уложились на прямые линии. Из наклона прямых линий нашли значения U_{0b} и U_{0d} . Оказалось, что $U_{0b} \approx 0.4$ eV, а $U_{0d} \approx 0.8$ eV.

Важно, что $U_{0d} \approx 0.8$ eV совпадает с энергией активации разрыва химических связей в молекулах полиамидов $\sim 0.8-1$ eV [13]. Это означает, что скорость процесса разупрочнения задана скоростью накопления разрывов полимерных молекул. В свою очередь, значение $U_{0b} \approx 0.4$ eV, по-видимому, соответствует энергии активации затвердевания полиамида.

Заключение

Динамика прочности адгезионных соединений представляет собой результат двух противоположных процессов: увеличения прочности из-за образования координационных связей между молекулами полимеров и ионами Fe^{2+} и ее уменьшения из-за накопления разрывов молекул.

Список литературы

- [1] Venables J.D. // J. Materials Sci. 1984. Vol. 19. P. 2431–2453.
- [2] Banerjee A., Ferrante J., Smith J.R. Fundamentals of Adhesion. Ed. H.L. Lee. NY: Springer Science & Business Media, 2013. P. 325–348
- [3] Басин В.В. Адгезионная прочность. М.: Химия. 1981. 208 с.
- [4] Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия. 1984. 224 с.
- [5] Веттегрень В.И., Башкарев А.А., Сытов В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 31–38.
- [6] Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Башкарев А.А., Лебедев А.А., Сытов В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 20. С. 42–48.
- [7] Сытов В.А., Сытов В.В., Веттегрень В.И. // Известия СПбТИ (технического университета). 2013. Т. 47. № 21. С. 102–105.
- [8] Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П., Сытов В.В., Сытов В.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 133–136.
- [9] Веттегрень В.И., Башкарев А.А., Мамалимов Р.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П., Сытов В.А., Сытов В.В. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 88–93.
- [10] Веттегрень В.И., Башкарев А.А., Мамалимов Р.И., Сытов В.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 7. С. 1365–1370.
- [11] Веттегрень В.И., Башкарев А.А., Савицкий А.В., Сытов В.В., Мамалимов Р.И. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 155–158.
- [12] Mark J.E. Physical Properties of Polymers Handbook. Second Ed. NY: Springer Science + Business Media., 2007. 1073 p.
- [13] Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Y. // Adv. Polymer Sci. 1996. Vol. 125. P. 103–146.