

Дудчак Т.В.Подільський державний
аграрно-технічний університет,
м. Кам'янець - Подільський, Україна
E-mail: dvp48@i.ua**ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ
ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ
ПОКРИТТІВ**

УДК 621.891.631.31

На основі аналізу різних теорій адгезії була сформульована робоча гіпотеза адгезійної міцності полімерних покриттів з металічною підложкою. Міцність зв'язків на границі адгезив-субстрат визначається характером затвердження композиції, що визначається в'язкотекучим і затвердженим станом. Встановлено, що з технологічної позиції найбільш важливими є експлуатаційні характеристики, які впливають на адгезійну взаємодію: температура, тиск пресування, час витримки під тиском.

Ключові слова: полімерна композиція, адгезія, технологічні режими, відновлення деталей.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Володіючи високими фізико-механічними і антифрикційними властивостями, але маючи низьку адгезійну міцність з металевою підкладкою, покриття не може бути застосоване для відновлення деталей.

Для пояснення адгезійних процесів, між контактуючими тілами, висунуто багато теорій: механічну, адсорбційну мікрореологічну, реологічну, електричну (електронна), електрорелаксаційну, дифузійну, молекулярно-кінетичну та ін.

Уперше дослідження з адгезії були проведені в 20-х роках Мак-Бенем [1, 2], що розглядав цей процес як механічне заклинювання клейового шару в порах підложки. Ця теорія одержала назву механічної і прийнята в основному до високопористих субстратів. Вона не може пояснити процес склеювання полірованих деталей.

У роботах Дебройна, Мак-Ларена знайшла відображення адсорбційна теорія адгезії [3]. Вона розглядає адгезію як результат прояву сил міжмолекулярної взаємодії між контактуючими поверхнями і підкоряється «правилу полярності», тобто молекули адгезиву і субстрату повинні бути або полярні, або неполярні. Ця думка є помилковою стосовно полярних субстратів, що можуть бути склеєні неполярним адгезивом. Крім цього, на практиці руйнування адгезійного з'єднання супроводжується деформацією адгезиву чи субстрату і залежить від швидкості прикладеного навантаження, у той час, як робота розриву міжмолекулярних чи хімічних зв'язків не повинна мати швидкісної залежності. Адсорбційна теорія стосується тільки власне адгезії, що має місце на поверхні розділу фаз і не враховує адгезійну міцність [4].

Дерягін Б.Ф. і Кротова Н.А. [5] розвили електричну теорію, в основі якої лежить припущення про вирішальний вплив подвійного електричного шару, який утворюється при контакті двох поверхонь. Руйнування адгезійного зв'язку являє собою процес розведення «обкладок мікроконденсатору».

Явища, що мають місце при донорно-акцепторній взаємодії в зоні контакту, знайшли розвиток в електронній теорії, що розглядає механізм утворення подвійного електричного шару як перехід електронів через границю фаз.

Електронна й електрична теорії мають ряд слабких місць. Зокрема, у них розглядаються закономірності формування адгезійного з'єднання, не приділяється належної уваги характеру наявної площі контакту, а також вони не можуть пояснити високі адгезійні властивості саженаповнених і струмопровідних адгезивів.

Електрорелаксаційна теорія розвитку в роботі Н.І Москвітін [6], у якій адгезійна міцність визначалася природою сил взаємодії між адгезивом і субстратом, наявною площиною контакту, діелектричною проникністю середовища між контактуючими крапками. Н.І Москвітін враховує релаксаційний характер механічних властивостей полімерів, однак недостатня увага приділялася власне адгезії, - закономірностям формування адгезійного зв'язку.

В основі дифузійної теорії, запропонованої Воюцким С.С. адгезія полімерів зводиться до дифузії ланцюгових молекул, зникненню границі між адгезивом і субстратом і утворенню міцного зв'язку між ними [7]. Дифузійна теорія в основному прийнята для системи полімер-полімер і не пояснює механізму склеювання скла, металів і т.д.

Берліним А.А. і Басіним Б.Е. розвита молекулярна теорія адгезії, що розглядає взаємодію адгезиву і субстрату як складний фізико-хімічний процес, з огляду на особливості мікроструктури полімерів. Молекулярна теорія велику увагу приділяє термодинаміці адгезії – співвідношенням поверхневих енергій контактуючих тіл, закономірностям розтікання адгезиву [8]. При формуванні з'єднання також враховуються поверхнева й об'ємна дифузії, мікрореологія.

Реологічний підхід розвинутий у роботах Бікермана Я.О. [9], у який показано, що міцність

адгезійного з'єднання визначається в основному когезійними властивостями контактуючих тіл. У цій теорії не враховується роль хімічної і молекулярної природи адгезивів, специфіка поведінки полімерів у граничних шарах.

На підставі вищевикладеного можна вважати, що всі ці теорії, власне кажучи, розглядають окремі питання й в основному чи доповнюють, чи удосконалюють одна одну.

З технологічної позиції найбільш важливими є експлуатаційні характеристики, які впливають на адгезійну взаємодію – це адгезійна міцність полімерних покриттів з підложкою і їхня стабільність, що являє собою сумарний ефект взаємодії різних факторів.

У процесі формування адгезійного контакту системи полімер-метал з часом відбувається збільшення наявної поверхні контакту і числа зв'язків, що з'єднують контактуючі поверхні. Відповідно до концепції, розвинутої у роботах Гуля В.Е. і співробітників [10, 11, 12], величина істинної поверхні контакту може змінюватись в результаті мікрореологічних процесів затікання полімерного адгезиву в мікронерівності поверхні субстрату.

Аналіз кінетики мікрореологічного процесу показує, що аналітичний підхід до кількісного визначення адгезійної міцності, може бути застосований при нанесенні покриттів з композиції на основі фенолоформальдегідної смоли, методом прямого пресування. Таким чином, коли металевий субстрат являє собою поверхню з розвинутим мікрорельєфом, а адгезив-композицію на основі модифікованої фенолоформальдегідної смоли Р2М, що знаходиться у в'язкотекучому стані, протікання мікрореологічних процесів представляється нам найбільш ймовірним.

Виклад основного матеріалу

При нанесенні покриттів з запропонованої антифрикційної полімерної композиції [13, 14, 15] можна виділити три її різних фізичних стани (рис. 1), що по різному впливають на утворення адгезійних зв'язків: вихідне, в'язкотекуче, затверджене.

Перший стан пресматеріалів можна розбити на три стадії. На першій стадії заповнюються проміжки між частками за рахунок кращого їхнього упакування. На другій стадії в основному виникають сили міжмолекулярної взаємодії. Третя стадія зв'язана з об'ємним тиском, ущільнені прескомпозиції. Ця стадія ймовірно характеризується початком адгезного з'єднання системи полімер-метал (заповненням макронерівностей підложки).

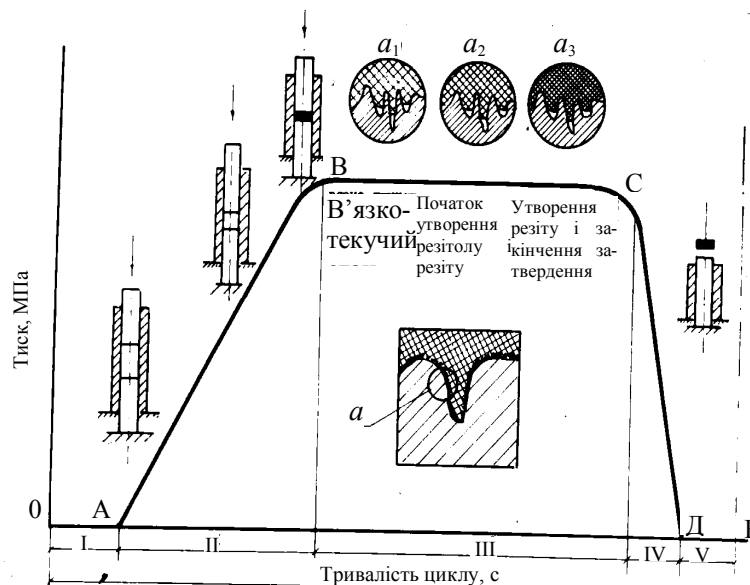


Рис.1 – Схема процесу утворення адгезійного з'єднання системи полімер - метал:

ОА – I заповнення пресформи; АВ – II стиск прескомпозиції; ВС – III витримка під тиском; СД – IV розмикання пресформи; ДЕ – V знімання деталі

Міцність зв'язків на границі адгезив - субстрат визначається характером затвердження композиції, що визначається в'язкотекучим і затвердженим станом.

В'язкотекучий і затверджений стан композиції на основі модифікованої фенолоформальдегідної смоли Р2М також можна розділити на три стадії. Перша стадія відповідає пластично - в'язкому стану матеріалу. Час і тривалість перебування пресматеріалу у в'язкотекучому стані визначається швидкістю хімічного процесу – поліконденсацією низькомолекулярних продуктів, які є у пресматеріалі. На цій стадії,

очевидно, відбувається протікання мікрореологічних процесів і в основному формується адгезійне з'єднання системи полімер - метал.

Друга стадія, що йде з великою швидкістю, залежить в основному від швидкості утворення резина і резіту. На цій стадії матеріал покриття одержує визначену, властиву йому механічну міцність і виділяється основна кількість легучих і вологи. Адгезійні зв'язки на цій стадії характеризуються експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю покриття з підложкою.

Третя стадія – затвердження, що йде з малою швидкістю, зв'язана з завершенням структурування. Затвердження на цій стадії йде, в основному, внаслідок утворення остаточного продукту – резіту.

Після остаточного затвердження композиції і випресовки відновленої деталі з пресформи починається охолодження, шляхом тепловіддачі від поверхні покриття в навколишнє середовище. Відбувається усадка і ряд інших явищ з нею зв'язаних, що приводять до об'ємних і лінійних змін. У покритті при цьому неминуче виникають залишкові напруги, які чи збільшують, чи зменшують адгезійну міцність системи полімер - метал.

На кінетику мікрореологічного процесу впливає тиск, температура і час контакту розплаву з підложкою. Якщо оцінити величину адгезії напругою, яка необхідна для руйнування адгезійного з'єднання σ_p , то за аналогією з виразами для когезійної міцності можна одержати [12]:

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

де K_1 – коефіцієнт, що враховує природу адгезиву і субстрату, а також факторів, що діють у процесі формування адгезійного з'єднання;

E_p – енергія активації адгезійного руйнування;

v – удавана енергія активації адгезійного руйнування;

R – універсальна газова постійна;

T_p – температура руйнування.

Отже при кращому заповненні дефектів поверхні, більш повно реалізуються умови міжмолекулярної чи хімічної взаємодії, природа яких може бути різна. Якщо заповнення мікрodefektів відбувається внаслідок розвитку деформації в'язкого плинину ε , той вплив на адгезійну міцність факторів, що діють у процесі формування адгезійного з'єднання, можна врахувати, знаючи залежність ε від T_k , P_1 , t_k . Залежність ε від P_1 представлена в наступному виді:

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

де P_1 – тиск пресування, що викликає плин розплаву;

η_0 – коефіцієнт в'язкості при лінійній деформації;

α – баричний параметр в'язкості.

У свою чергу, η_0 залежить від температури в зоні контакту:

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

де E_a – енергія активації в'язкості плинину.

A – передекспоненційний множник.

Таким чином,

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

Так як число зв'язків, що утворилися за рахунок міжмолекулярної взаємодії, пропорційно поверхні контакту розплаву і субстрату з розвинутим мікрорельєфом, то K_1 у рівнянні (1) пропорційного ε . Тоді підставляючи вираз (2) у рівняння (1), одержимо залежність напруги, що викликає руйнування адгезійного з'єднання:

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

Мабуть, що в міру того, як буде реалізовуватися здатність полімеру заповнювати мікрodefekти, роль факторів, що впливають на адгезію в процесі формування адгезійного з'єднання, буде зменшуватися. Наступить момент, коли збільшення тиску, температури і часу контакту не буде супроводжуватися ростом σ_p .

Збільшення температури антифрикційної термореактивної композиції буде по різному впливати на ріст істинної площі контакту. Очевидно, у визначеному інтервалі температур за рахунок зменшення в'язкості розплавленої маси буде збільшуватися площа істинного контакту, тобто й адгезійна міцність, але з ростом температури з якоїсь межі, у зв'язку зі збільшенням швидкості затвердження термореактивної смоли, вона може затвердіти набагато раніш, ніж заповнить пори субстрату, що викликає зменшення площини контакту. Отже діапазон температур повинний бути в строго визначених межах.

Передбачається, що тиск, що прикладається, і час витримки під тиском також у визначеному інтервалі буде позитивно впливати на формування адгезійного з'єднання. Однак надмірне збільшення тиску може викликати руйнування вже сформувалися зв'язків, і чим більше час витримки під тиском, тим слабкіше вони будуть.

Висновки

Таким чином, для одержання максимальної адгезійної міцності при нанесенні покриття із запропонованої антифрикційної композиції, необхідно, варіюючи на визначених рівнях температуру, тиск і тривалість процесу, визначити їх оптимальний діапазон.

Література

1. Абашин З.Я., Соколов А.Д., Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 1998. – 592 с.
2. Москвитин Н.И. Физико-химические основы склеивания и прилипания. – М.: Лесная промышленность, 1964. – 248 с.
3. Дебройн Н.А. Некоторые вопросы адгезии. - Химия и технология полимеров, 1961, № 6, с. 126.
4. Берлин А.А., Басин В.Е., Мак-Бен – У кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений / МДНТП им. Ф.Э.Дзержинського. – М., 1968, № 1, с. 22 – 29.
5. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. – М.: АН СССР, 1949. – 244 с.
6. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304 с.
7. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
8. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
9. Бикерман Я.О., Страуме И.Я. 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 о адгезии плёночных полимерных материалов. – В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. – М., 1968, с. 30 – 38.
11. Гуль В.Е., Биленкий М.В. Исследованием механизма адгезии в зоне контакта металл-розплав полимера. – Високомолекулярные соединения, т. (А) 18, 1976, № 1, с. 122 – 126.
12. Гуляев А.С., Дедюхин В.Г., Ставров В.П. – В кн.: Адгезия полимеров. – М.: Изд. АН СССР, 1968, с. 134 – 136.
13. А.с. № 1218661 СРСР. Антифрикційна композиція/ Дудчак В.П., Коляско И.В., Петров Ю.Н. і ін. – 1985 р.
14. Дудчак В.П., Остапенко Р.М., Дудчак Т.В. «Антифрикційна полімерна композиція» Патент на корисну модель № 82869. Бюл. № 16 від 27.08.2013.
15. Дудчак В.П., Остапенко Р.М., Дудчак Т.В. «Спосіб одержання пористої антифрикційної композиції на основі фторопласту» Патент на корисну модель № 82868. Бюл №16 від 27.08.2013.

Поступила в редакцію 01.07.2015

Dudchak T.V. Theoretical background to the study the adhesion strength of polymer composite.

Based on the analysis of various theories of adhesion was formulated working hypothesis adhesion strength of polymer coatings from the metal substrate. Bond strength at the adhesive-substrate is determined by the nature of the curing composition, which is determined by viscous flow and utverzhennym condition. With technological positions are the most important performance characteristics that affect adhesive interaction is temperature, pressure, dwell time under pressure.

Key words: polymer composition, adhesion, technological regimes, restoration parts.

References

1. Abashin Z.Ja., Sokolov A.D., Kardashov D.A. Sinteticheskie klei. M. Himija, 1998. 592 s.
2. Moskvitin N.I. Fiziko-himicheskie osnovy skleevannija i prilipaniya. M. Lesnaja promyshlennost', 1964. 248 s.
3. Debrojn N.A. Nekotrye voprosy adgezii. Himija i tehnologija polimerov, 1961, № 6, s. 126.
4. Berlin A.A., Basin V.E., Mak-Ben – U kn.: Adgezija i prochnost' adgezionnyh soedinenij.MDNTP im. F.Je.Dzerzhins'kogo. M., 1968, № 1, s. 22 – 29.
5. Derjagin B.V., Krotova N.A. Adgezija. M. AN SSSR, 1949. 244 s.
6. Moskvitin N.I. Skleevannie polimerov. M. Lesnaja promyshlennost', 1968. 304 s.
7. Vojuckij S.S. Autogezija i adgezija vysokopolimerov. M. Rostehizdat, 1960. 244 s.
8. Berlin A.A., Basin V.E. Osnovi adgezii polimerov. M.: Himija, 1974. 392 s.
9. Bikerman Ja.O., Straume I.Ja. Novye predstavlenija o prochnosti adgezionnyh svjazej polimerov. Uspehi himii, t. 9, vyp. 8, 1972, s. 1431 - 1436.
10. Gul' V.E., Genel' S.V. Mikrореологические представления о адгезии плночных полимерных материалов. V kn.: Adgezija i prochnost' adgezionnyh soedinenij. M., 1968, s. 30 - 38.
11. Gul' V.E., Bilenkij M.V. Isledovaniem mehanizma adgezii v zone kontakta metall-rozplav polimera. Visokomolekuljarnye soedinenija, t. (A) 18, 1976, № 1, s. 122 – 126.
12. Guljaev A.S., Dedjuhin V.G., Stavrov V.P. V kn.: Adgezija polimerov.– M.: Izd. AN SSSR, 1968, s. 134 – 136.
13. A.s. № 1218661 SRSR. Antifrikcijna kompozicija/ Dudchak V.P., Koljasko I.V., Petrov Ju.N. i in. 1985 r.
14. Dudchak V.P., Ostapenko R.M., Dudchak T.V. «Antifrikcijna polimerna kompozicija» Patent na korisnu model' № 82869. Bjul. № 16 vid 27.08.2013.
15. Dudchak V.P., Ostapenko R.M., Dudchak T.V. «Sposib oderzhannja poristoї antifrikcijnoї kompozicii na osnovi fluoroplastu» Patent na korisnu model' № 82868. Bjul №16 vid 27.08.2013.