

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ НЕКОТОРЫХ
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ К МЕТАЛЛАМ

В. Д. ФИЛИМОНОВ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В настоящее время полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами, привлекают к себе все более пристальное внимание ученых и инженеров. Среди многих возможностей применения таких полимеров важным является их применение в электрофотографии в качестве фото-чувствительных покрытий.

Необходимым условием для получения высокочувствительных фотоэлектрических слоев является их высокая адгезия к металлическим подложкам, на которые наносятся пленки полимеров. С целью изучения адгезионной способности некоторых полимеров и была поставлена данная работа.

Так как выбранные нами полимеры давали хрупкую непрочную пленку, то невозможно было определять адгезию путем отслаивания пленки полимера от металла, как это делается обычно. В связи с этим мы измеряли адгезию при отслаивании тонкой металлической фольги от слоя полимера. Измерения производились с помощью углового адгезиометра Дерягина [3]. Работа адгезии полимера к металлу оценивалась в эрг/см² по формуле

$$A = \frac{P}{b} (1 - \cos \alpha), \quad (1), \text{ где}$$

P — вес груза, отслаивающего фольгу;

b — ширина полоски фольги;

α — угол отклонения вращающейся пластины адгезиометра.

Экспериментальная часть

Определялась адгезия к латуни и алюминию следующих фото-чувствительных полимеров:

1. Поли-9-винилкарбазол (ПВК), олигомер, получен по реакции перевинилирования винилацетата с карбазолом [1], м. в. 500—1000, температура размягчения 110—120° С, молекулярные веса всех исследуемых олигомеров определялись криоскопическим методом [12].

2. Поли-9-винилкарбазол, получен суспензионной полимеризацией мономера в присутствии перекиси бензоила, м. в. = 20 000, температура размягчения 250—260° С, молекулярные веса полимеров, полученных полимеризацией мономеров, определялись вискозиметрически в бензольном растворе [12].

Таблица 1

Адгезия к латуни и алюминию ряда полимеров

Полимеры	A · 10 ⁻³ эрг/см ²	
	латунь	алюминий
ПВК олигомер	1,39	0,584
ПВК суспензионный	2,0	2,35
ПВК теломер	1,16	0,610
ПВДФА	30,0	8,4
ПВДФА+5,23% ПВК	1,94	0,91
ПВДФА+25% ПВК	1,40	0,715
ПВДФА+40,9% ПВК	1,53	0,8
3-С1-ПВК олигомер	0,995	0,54
3-С1-ПВК полимер	2,21	0,82
Смесь 95% ПВДФА+5% ПВК	1,45	0,8
Смесь 60% ПВДФА+40% ПВК	1,15	0,65

3. Поли-9-винилкарбазол, теломер, получен теломеризацией 9-винилкарбазола в 4-хлористом углероде в присутствии перекиси бензоила, м. в. = 11 500, температура размягчения 190—200° С.

4. Поли-9-винил-3-хлоркарбазол (3 С1 ПВК), олигомер, получен по реакции перевинилирования винилацетата с 3-хлоркарбазолом [1], м. в. = 500—1000, температура размягчения 120—130° С.

5. Поли-9-винил-3-хлоркарбазол, получен полимеризацией мономера в растворе в присутствии перекиси бензоила, м. в. = 15 000—20 000, температура размягчения 280° С.

6. Поливинилдифениламин (ПВДФА), получен перевинилированием винилацетата с дифениламином [2], м. в. = 1500—2000, температура размягчения 80—90° С.

7. Полимеры, полученные в результате реакции перевинилирования с винилацетатом смесей дифениламина и карбазола в различных соотношениях, молекулярный вес 500—1000, температура размягчения 85—100° С.

Толщина латунной фольги составляла 0,04 мм, алюминиевой — 0,05 мм. Фольгу получали травлением толстой латунной фольги толщиной 0,2 мм, разбавленной азотной кислотой, и толстой алюминиевой фольги концентрированным раствором едкого кали до необходимой толщины. Ширина латунных склеек — 4 см, алюминиевых — 3 см.

Полимер наносился на рабочие стороны полосок фольги методом полива из различных растворов с заданной концентрацией. Поверхность фольги непосредственно перед нанесением полимера обезжиривалась ацетоном. После нанесения раствора склейки сушились до постоянного веса при температурах порядка температур плавления полимеров. Далее склейки складывались обработанными сторонами и под давлением груза в 500 г подвергались термообработке при температуре несколько выше температур плавления соответствующих полимеров. После окончания термообработки склейки остывали в течение нескольких часов вместе с термостатом.

Готовая склейка специальными зажимами крепилась к вращающейся пластине адгезиометра, к тонкой фольге подвешивался груз *P*, вес груза в различных опытах, в зависимости от величины работы адгезии, колебался от 50 до 500 г. Пластина адгезиометра поворачивалась со скоростью 1° в секунду, пока фольга не начинала отслаиваться, это значение угла и подставляли в уравнение (1).

Значения работ адгезии, помещенные в табл. (1), являются средними из 6—12 измерений адгезии одинаковых склеек.

Из-за отсутствия приборов, позволяющих точно измерять толщину тонких пленок, последнюю определяли по количеству полимера в граммах, нанесенного на 1 см² поверхности фольги.

Обсуждение результатов

Исследовалась зависимость между величиной адгезии олигомера поливинилкарбазола к латуни и алюминию и температурой термообработки клеек, показано, что максимальная величина адгезии достигается при температуре 120—140° С и при дальнейшем повышении температуры эта величина не изменяется. Найдено также, что время установления максимальной адгезии олигомера ПВК к латуни при температуре термообработки 140° С составляет 1,5 часа. Это время соответствует, по-видимому, исчезновению границы раздела между двумя слоями полимера, а также, вероятно, и установлению адсорбционно-десорбционного равновесия участков макромолекул полимера на поверхности латуни, т. е. достижению максимально возможной степени адсорбции. На рис. 1 показана зависимость адгезии олигомера поливинилкарбазола

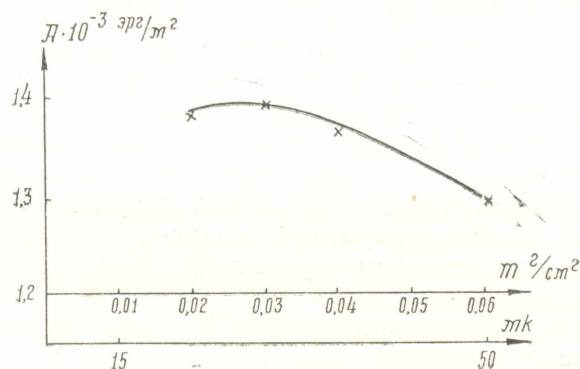


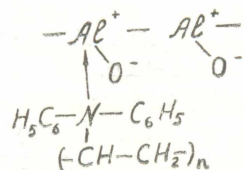
Рис. 1. Зависимость адгезии олигомера ПВК к латуни от толщины пленки полимера.

к латуни от толщины пленки. Видно, что адгезия увеличивается с уменьшением толщины пленки до максимальной величины при толщине пленки 0,03 г/см². Такая зависимость адгезии от толщины пленки является широко распространенным и теоретически обоснованным явлением в технологии клеев [4, 5]. При дальнейшем уменьшении толщины пленки силы адгезии начинают превышать когезионные силы в пленке, и отслаивание идет уже по самой пленке, которая ломается при этом, вследствие чего получают невоспроизводимые результаты.

Нами найдено, что адгезия пленок исследуемых полимеров практически не зависит от рода растворителя, из которого эти пленки получены. Использовались бензол, дихлорэтан и ацетон. Это представляется несколько странным, так как показано [6], что адсорбция макромолекул полимера из раствора сильно зависит от степени структурированности полимеров в растворе, т. е. степень упорядоченности макромолекул в поверхностном слое на поверхности подложки, плотность их упаковки зависят в конечном счете от рода растворителя, а от этих же факторов зависит величина адгезии полимеров. Наши данные говорят, вероятно, о том, что индивидуальная структура поверхностных слоев исследуемых полимеров, зависящая от рода растворителя, исчезает при плавлении полимера во время термообработки и высушивания.

Из табл. 1 видно, что адгезия ПВДФА почти в 20 раз превышает адгезию остальных полимеров. Это можно объяснить гораздо большей подвижностью сегментов макромолекул ПВДФА, а так как степень ориентации молекул в пограничном слое зависит как от адсорбционного поля подложки, так и от подвижности сегментов макромолекулы, а чем выше степень ориентации, тем больше число контактов макромолекула — подложка, тем сильнее, следовательно, адгезионная связь между

полимером и подложкой [7]. Сегменты же макромолекул поливинилкарбазола практически не способны к вращению из-за сопряжений по карбазольным ядрам, т. е. макромолекула его является чрезвычайно жесткой и неэластичной, что подтверждается значениями модулей упругости, сравнительно высокими для термопластических полимеров [8]. Кроме того, как показал Рутцлер [9], некоторые полимеры, имеющие в составе своих макромолекул атомы азота, могут образовывать за счет их неподделенных электронных пар координационные связи с атомами металлов подложки, что увеличивает общее значение адгезии. В ПВДФА возможно образование подобных связей, например, с алюминием, что исключено для макромолекул ПВК из-за пространственных затруднений.



Кроме того, как показали наши данные [8], значения внутренних напряжений в пленках ПВК во много раз превышают значения внутренних напряжений в пленках ВПДФА, а внутренние напряжения в покрытиях сильно ослабляют адгезию покрытия к подложке.

Интересно резкое падение адгезии у продуктов, полученных при перевинилировании винилацетата с смесью карбазола и дифениламина, адгезия которых приближается к значениям работы адгезии чистого ПВК уже при 5,23% содержания карбазола в смеси. Соответствующие значения модулей упругости [8] этих продуктов существенно не изменились по сравнению с модулями упругости чистого ПВДФА. Адгезия искусственных смесей олигомеров ПВДФА и ПВК близка к адгезии продуктов совместного перевинилирования карбазола и дифениламина и практически равна адгезии чистого ПВК. На основании этих данных можно сделать предположение, что при реакции перевинилирования смесей дифениламина и карбазола с винилацетатом преимущественно образуются не сополимеры, а смесь ПВДФА и ПВК. Далее можно предположить, что из раствора смесей этих полимеров на поверхности металла быстрее адсорбируются макромолекулы ПВК, образующие поверхностный слой, который определяет адгезионную связь в целом полимерной пленки с металлом.

Интересно сопоставить данные об адгезии одинаковых полимеров, но полученных полимеризацией мономера и по реакции перевинилирования с винилацетатом. Показано [10], что в молекулах олигомера ПВК имеются карбонильные группы, следовательно, они должны быть более полярными, чем обычные полимеры ПВК. По литературным данным [4, 5] известно, что адгезия полимеров, как правило, тем выше, чем выше его полярность. Однако данные табл. 1 показывают обратное, кроме того, найдено [8], что внутренние напряжения в пленках полимеров значительно выше, чем в пленках олигомеров, значит, отношение истинных межмолекулярных сил полимер—металл к межмолекулярным силам олигомер—металл еще больше, чем это показывают работы адгезии, определенные методом отслаивания. На наш взгляд, одной из причин такого парадоксального явления, когда адгезия полярного полимера к металлу ниже адгезии сравнительно не полярного, является то, что в олигомерах, полученных методом перевинилирования, всегда содержится уксусная кислота, которая во время высушивания и термообработки вступает в реакцию с окисной пленкой поверхности металла, растворяя ее. В результате этого образуется рыхлый, непрочный, обладающий плохой ад-

гезией к металлам, слой ацетатов, который отслаивается вместе с полимером и который, собственно, и определяет адгезию всего полимерного покрытия.

Из табл. 1 видно, что адгезия подавляющего большинства исследуемых полимеров заметно выше к латуни, чем к алюминию. Однако и в том, и в другом случае она остается низкой.

На основании современных взглядов на природу адгезии полимеров к металлам можно предположить, что полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами, вероятно, и не могут проявлять хорошую адгезию (исключая случаи химического взаимодействия). Исходя из адсорбционной теории [5], адгезия будет низка, благодаря малой гибкости макромолекул, что, по-видимому, является характерной чертой для полимеров, обладающих полупроводниковыми свойствами, из-за наличия сопряжения по цепи макромолекулы. Влияние гибкости цепей полимеров на адгезию рассматривалось выше.

По электрической теории [3] адгезия определяется величиной потенциала двойного электрического слоя, образующегося на границе раздела полимер—металл, вследствие перехода электронов из металла в полимер. Чем выше плотность «электронного газа» в полимере, тем выше энергетический барьер на границе раздела для перехода электронов, тем ниже потенциал двойного электрического слоя и тем слабее, следовательно, адгезия полимера к металлу. В полупроводящих же полимерах плотность «электронного газа» как раз сравнительно высока [11]. Следовательно, для подобных полимеров и нельзя ожидать хорошей адгезии к металлам.

Выводы

1. Предложен метод, позволяющий определять работу адгезии хрупких полимерных пленок к металлам.
2. Измерена работа адгезии некоторых полимерных пленок к латуни и алюминию.
3. Показано влияние на величину адгезии некоторых факторов: толщины пленки полимера, времени термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Изв. ТПИ, т. 111, 44, 1961.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Ю. П. Шехирев. Изв. ТПИ, т. 126, 1964.
3. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. Изд-во АН СССР, 1949.
4. С. С. Воюцкий. Аутогезия и адгезия высокополимеров. Ростехиздат, 1960.
5. Адгезия. Клеи, цементы, припой, под ред. Дебройна Н. и Гувинка Р. Издательство, 1954.
6. Ю. С. Липатов. Адсорбция полимеров из растворов и ее связь с адгезией полимеров к поверхностям. Сб. «Адгезия полимеров». Изд-во АН СССР, 1963.
7. H. Alter, W. Solleg. Ind. Eng. Chem., 50, 923, 1958.
8. В. Д. Филимонов, Е. Е. Сироткина. Исследование термических внутренних напряжений в некоторых полимерных покрытиях. (Настоящий сборник).
9. Rutzler, Adh. Age., 2, № 6, 1959.
10. Г. Н. Иванов. Диссертация, Томск, 1969.
11. Органические полупроводники. Сб. статей под редакцией В. А. Каргина, М., Изд-во «Наука», 1968.
12. K. Uberreiter, Z. Springer, phys. chem. Neue Folge, 36, 299—319 (1963).