

УДК 539.612:678.742.23:669.018

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. И. ЕГОРЕНКОВ, Д. Г. ЛИН, академик АН БССР В. А. БЕЛЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ АДГЕЗИИ К МЕТАЛЛАМ И ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

В настоящее время не существует единого мнения о природе сил, ответственных за адгезию полиэтилена к металлам. Так, одни исследователи ⁽¹⁾ утверждают, что дисперсионных сил вполне достаточно для получения прочного адгезионного соединения полиэтилен — металл. Другие ^(2, 3) считают, что удовлетворительная адгезия полиэтилена к металлам возможна лишь при введении в макромолекулу полярных функциональных групп или двойных связей, например, путем окисления полиэтилена. Третьи ⁽⁴⁾, отрицая положительную роль окисления, полагают, что адгезия полиэтилена к металлам обусловлена химической адсорбцией макромолекул. Авторы ⁽⁵⁾ придерживаются мнения, что адгезия полиэтилена к металлам (например, к алюминию) является механической и связана с проникновением расплава полимера в микродефекты окисной пленки.

Экспериментально показано ^(2, 3, 6, 7), что окисление полиэтилена увеличивает его адгезионную способность. Введение в полиэтилен антиоксидантов, замена воздуха как среды формирования на инертный газ и увеличение степени разрежения воздуха при формировании соединения ведут к уменьшению адгезии. Так, в ^(8, 9) показано, что при изменении давления воздуха от атмосферного до $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. адгезия полиэтилена к стали непрерывно уменьшается, достигая практически нулевых значений. Для температур 400—450° К время, в течение которого адгезия в вакууме отсутствует, составляет 60 мин. и более ⁽⁸⁾. Появление адгезии у полиэтилена к металлу в вакууме при очень длительных термических воздействиях ⁽⁸⁾ может быть связано как с химическими реакциями полиэтилена с металлом, так и с медленным окислением граничного слоя полимера кислородом, содержащимся в решетке окислов, всегда присутствующих на металле, обработанном на воздухе. Наличие адгезии у полиэтилена к металлам при формировании соединений в среде инертного газа ^(1, 7) может быть также обусловлено окислением макромолекул, граничащих с подложкой, за счет кислорода окисла или кислорода, содержащегося в технически чистом инертном газе. Согласно работе ⁽⁴⁾, кислорода в техническом азоте достаточно для образования на поверхности металла адсорбированного слоя толщиной в 10—20 молекул.

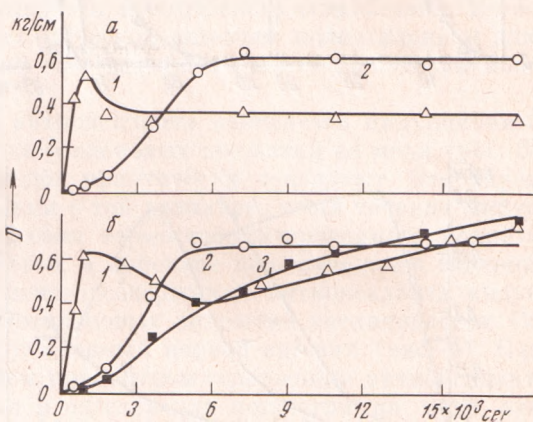
Показано, что при формировании покрытий в среде воздуха на стекле ⁽⁶⁾ и стали ⁽¹⁰⁾ из полиэтилена, содержащего антиоксидант, имеется период времени, в течение которого адгезия практически отсутствует. Этот начальный период формирования предложено ⁽¹⁰⁾ назвать периодом индукции адгезии. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные о соответствии индукционного периода адгезии индукционному периоду окисления полиэтилена, хотя сопоставление этих периодов представляет несомненный интерес для выявления роли окислительных процессов в адгезии полиэтилена.

Целью данной работы было изучение роли окислительных процессов в адгезии полиэтилена к металлам. В экспериментах использовали пленочный П-2070 и дисперсный П-4070 полиэтилен, нестабилизированный в исходном состоянии. В качестве антиоксиданта использовали тиоалкафен МБП, вводимый в дисперсный полиэтилен из раствора в ацетоне. Покры-

тия получали из пленок. Пленки из дисперсного полиэтилена изготавливали прессованием при температуре 423° К в течение 30 сек. Окисление полиэтилена при формировании металлополимерных соединений в среде воздуха контролировали методом и.-к. спектроскопии⁽¹¹⁾ и характеризовали оптической плотностью полос поглощения кислородсодержащих групп в области 1710—1740 см⁻¹. В качестве субстратов использовали алюминий, медь и свинец (марки ч.) в виде фольги толщиной 50 м. Адгезию полиэтилена к металлу оценивали методом отслаивания подложки от покрытия.

На рис. 1—4 представлены данные по изменению адгезии полиэтилена к различным металлам и оптической плотности полосы погло-

Рис. 1. Зависимость адгезии (1) и оптической плотности полосы поглощения 1710—1720 см⁻¹ (2) для покрытий из полиэтилена П-2070 на свинце (а) и меди (б) от длительности их формирования при температуре 423° К. 3 — зависимость оптической плотности полосы поглощения 1740 см⁻¹ для покрытий на меди



щения, соответствующей карбонильным группам (1710—1720 см⁻¹), от времени формирования покрытий при температуре 423° К. Как видно из графиков, индукционный период окисления полиэтилена в данных условиях практически отсутствует. Максимум адгезии полиэтилена к металлам достигается при очень низкой степени объемного окисления полимера, соответствующей оптической плотности для карбонильных групп 0,01—0,1. Дальнейшее увеличение степени окисления приводит к падению прочности соединений. Положение максимума адгезии полиэтилена к различным металлам соответствует их активности к окислению полиэтилена. С увеличением активности металла максимум адгезии смещается в область меньших длительностей термического воздействия. Для металлов, ускоряющих процесс окисления полиэтилена, адгезия после достижения максимума уменьшается до весьма низких (практически нулевых) значений, что связано с интенсивной термоокислительной деградацией макромолекул граничного слоя. Это явление наблюдается для железа⁽⁶⁾, ускоряющего окислительный процесс, и отсутствует в случае алюминия⁽⁹⁾ — малоактивного к окислению полиэтилена металла⁽¹²⁾.

В отличие от железа, свинец катализирует окисление полиэтилена только на ранней стадии термического воздействия, а затем наблюдается сильное ингибирование. В соответствии с ходом окисления адгезия полиэтилена к свинцу после достижения максимума падает лишь на стадии интенсивного окисления, а на стадии ингибирования наблюдается стабилизация значений адгезии на уровне 0,35 кг/см. Как и свинец, медь способствует накоплению карбонильных групп кетонного и кислотного типа в полиэтилене лишь в начальной стадии окисления, а затем скорость процесса замедляется и, наконец, число их практически не зависит от времени термического воздействия. Но в отличие от покрытий на свинце, на стадии ингибирования окисления для покрытий на меди имеет место медленное накопление карбонильных групп альдегидного типа (1740 см⁻¹),

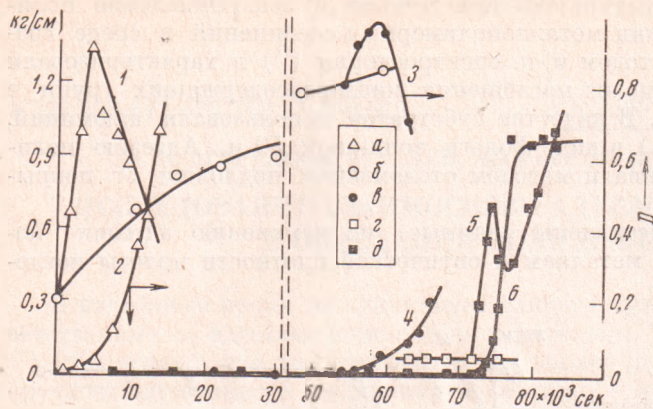


Рис. 2. Зависимость адгезии (1, 3, 5), оптической плотности полосы поглощения 1710—1720 см^{-1} (2, 4, 6) для клеек и покрытий на основе полиэтилена П-2070. а — покрытия на алюминии, б — склейки алюминия, в — склейки алюминия после отслоения с одной стороны фольги, г — склейки меди, д — склейки меди после отслоения с одной стороны фольги

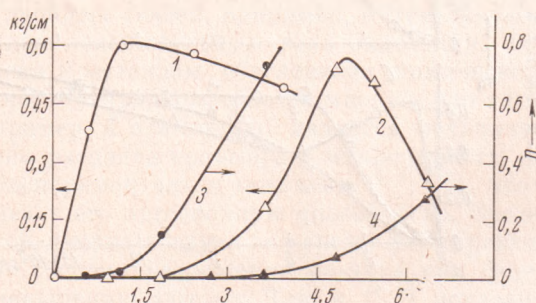


Рис. 3. Зависимость адгезии (1, 2) к меди и оптической плотности полосы поглощения 1710—1720 см^{-1} (3, 4) для покрытий из полиэтилена П-4070 нестабилизированного (1, 3) и содержащего 0,01 вес. % тиаокафена МБП (2, 4)

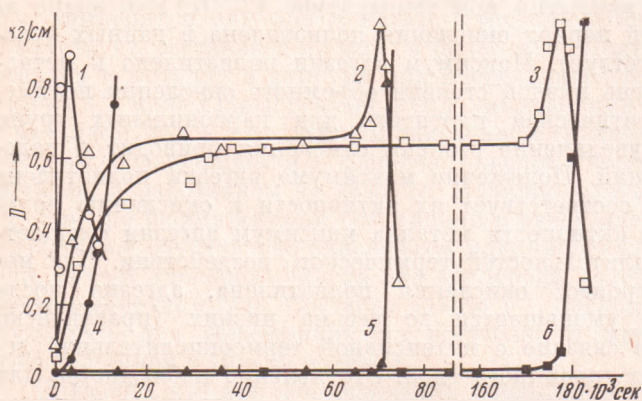


Рис. 4. Зависимость адгезии (1, 2, 3) к алюминию и оптической плотности полосы поглощения 1710—1720 см^{-1} (4, 5, 6) для покрытий из полиэтилена П-4070 нестабилизированного (1, 4) и содержащего 0,01 вес. % (2, 5) и 0,05 вес. % (3, 6) тиаокафена МБП

свидетельствующее, что хотя и медленно, но окисление продолжается (рис. 16). На стадии ингибированного окисления для покрытий на меди происходит увеличение адгезии с увеличением длительности термического воздействия. Таким образом, для покрытий на меди наблюдаются два периода, в течение которых адгезия увеличивается с увеличением степени окисления полиэтилена. Первый период соответствует начальной стадии окисления и низким значениям (0,01—0,1) оптической плотности полос поглощения кислородсодержащих групп. Второй период наступает после интенсивного окисления, сопровождающегося падением адгезии, на стадии замедленного окисления и соответствует большим значениям (0,4—0,8) оптической плотности кислородсодержащих групп. Увеличение адгезии во втором периоде, по-видимому, связано с термоокислительным структурированием (сшивкой) полиэтилена.

В отличие от покрытий, адгезия полиэтилена к меди и свинцу в склейках практически равна нулю. Однако достаточно отслоить фольгу с одной стороны склейки, как сразу же наблюдается увеличение адгезии при одновременном появлении полосы поглощения кислородсодержащих групп в и.-к. спектре (рис. 2). Это однозначно показывает, что пока нет окисления, адгезия у полиэтилена к металлу отсутствует. Период отсутствия адгезии в данном эксперименте можно назвать вынужденным индукционным периодом адгезии, связанным с недостатком кислорода. Он совпадает с вынужденным индукционным периодом окисления полиэтилена (рис. 2, 5, 6).

Аналогичное явление наблюдается для алюминиевых склеек за тем исключением, что адгезия полиэтилена к алюминию в склейках медленно возрастает с увеличением длительности термического воздействия. По-видимому, последнее связано с механической адгезией полиэтилена к алюминию, возможность которой для системы алюминий — полиэтилен показана в работе (5).

При введении в полиэтилен антиоксиданта появляется индукционный период окисления и адгезии у полиэтиленовых покрытий на меди (рис. 3). Численные значения этих периодов практически совпадают. Это характерно и для покрытий на алюминии с той разницей, что в течение индукционного периода окисления адгезия термостабилизированного полиэтилена к алюминию имеет не нулевое, а конечное положительное значение (рис. 4). С увеличением процентного содержания антиоксиданта индукционный период окисления полиэтиленовых покрытий увеличивается. Соответственно увеличивается индукционный период адгезии (рис. 4). Следует отметить, что при одинаковом процентном содержании антиоксиданта индукционный период окисления и адгезии для покрытий на меди значительно меньше, чем индукционный период окисления и адгезии у полиэтиленовых покрытий на алюминии (рис. 3 и рис. 4). Это согласуется с экспериментальными данными (9, 11) по активности меди и алюминия к окислению полиэтилена.

Полученные результаты показывают, что окислительные процессы играют существенную роль в адгезии полиэтилена к металлам при формировании соединений в среде воздуха.

Институт механики металлополимерных систем
Академии наук БССР
Гомель

Поступило
18 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. J. Bikerman, J. Appl. Polymer. Sci., 2, № 5, 216 (1959). ² F. J. Bockhoff, E. T. McDonel, J. Rutzler, Ind. and Eng. Chem., 50, № 6, 904 (1958). ³ М. М. Калинин, Е. О. Метлице, В. П. Карливан, Высокомолек. соед., А13, 38 (1971). ⁴ А. Т. Санжаровский, Л. Б. Коварская, ДАН, 203, № 2, 409 (1972). ⁵ K. Bright, B. W. Malpass, British Polymer J., 3 (1971). ⁶ Н. И. Егоренков, В. А. Белый, В кн. Макромолекулы на границе раздела фаз, Киев, 1971. ⁷ Н. И. Егоренков, Кандидатская диссертация, Гомель, 1970. ⁸ В. А. Белый, Н. И. Егоренков, В сборн. тез. 3 республ. конфер. по применению полимеров в приборостроении, Минск, 1971. ⁹ В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, Минск, 1971. ¹⁰ М. М. Калинин, Р. Р. Бракере, Ф. В. Рекнер, Высокомолек. соед., Б14, № 10, 747 (1972). ¹¹ Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, Докл. АН БССР, 15, № 8, 710 (1971). ¹² В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, Высокомолек. соед., Б14, № 10, 787 (1972).