

УДК 678.675:539.612

С. С. ПЕСЕЦКИЙ, В. В. КОЗЕЛЬСКАЯ, О. М. КАСПЕРОВИЧ, А. И. КУЗАВКОВ

ОБ АДГЕЗИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО СТАЛЬЮ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

(Представлено академиком А. И. Свириденком)

Низкая адгезионная способность полиэтилена и других олефиновых полимеров к твердым поверхностям, в частности металлам, обуславливается отсутствием в составе макромолекул адгезионно-активных функциональных групп. Введение этих групп в химическую структуру олефиновых полимеров является мощным фактором интенсификации адгезионного взаимодействия [1]. Существует несколько принципиальных путей решения данной проблемы: объемное окисление полимера на подложке за счет кислорода воздуха, инициируемое и катализируемое различными способами [1, 2]; окисление поверхности полимера химическим, плазмохимическим, радиационно-химическим и другими методами [1, 3, 4]; химическое модифицирование слоев полимера, граничащих с подложкой [1, 5, 6]; прививка к макромолекулам полимера функциональных групп в процессе химических реакций, протекающих в расплаве полимера [7, 8].

В настоящее время наиболее изученными являются закономерности адгезионного взаимодействия с металлами олефиновых полимеров, окисляемых на металлических подложках в процессе формирования адгезионного соединения [1, 2]. Информация, относящаяся к адгезионному взаимодействию олефиновых полимеров с привитыми функциональными группами, несмотря на возможность решения чрезвычайно широкого круга технических задач, обусловленных получением прочного адгезионного соединения с металлами, слюдой, стеклом, полярными полимерами и т. д., находится преимущественно на уровне патентных разработок [9—11]. Сложившаяся ситуация в определенной мере обуславливается, видимо, тем, что работы в области функционализации олефиновых полимеров в расплаве начаты сравнительно недавно, а промышленный выпуск соответствующих материалов ограничен.

В настоящей статье выполнено сравнительное исследование адгезионного взаимодействия со сталью исходного полиэтилена и полиэтилена, содержащего привитые карбоксильные группы.

Объектами исследований являлись полиэтилен высокого давления (ПЭВД, ГОСТ 16337-77, марка 10803-020), модифицированный ПЭВД, получаемый путем взаимодействия с ним в расплаве ненасыщенной дикарбоновой кислоты общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{RCOOH}$, где R — метиленовая группа, в присутствии пероксидного инициатора (перекиси дикумила). Степень прививки кислоты к макромолекулам, определенная методом ИК-спектроскопии, составляла ~60% при ее общей концентрации в полимере ~1 мас.%. Для удаления непривитой части кислоты модифицированный ПЭВД обрабатывали в слабощелочном водном растворе при температуре 95—98 °С в течение 12—15 ч. Согласно [12], олигомеризация кислоты в процессе прививки маловероятна. В качестве под-

ложки при формировании адгезионных соединений использовали фольгу из стали 08кп (ГОСТ 503-71, толщина 50 мкм). Поверхность фольги перед формированием АС тщательно обезжировали многократной последовательной промывкой в ацетоне и толуоле квалификации «ч. д. а.». Величину адгезионной прочности (А) определяли методом отслаивания под углом 180° фольги от покрытия (Пк), которое предварительно армировали тканью «х/б». Толщина Пк составляла 350 мкм.

О скорости формирования адгезионных связей косвенно судили по

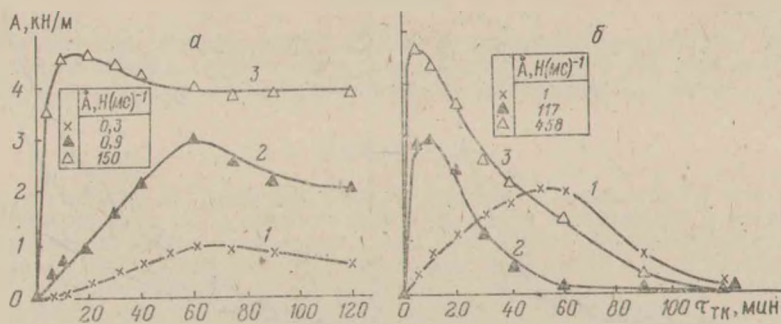


Рис. 1. Влияние продолжительности термического контактирования при температуре 160 °С (а) и 190 °С (б) на значения А и \dot{A} . 1 — ПЭВД, 2 — ПЭВД, модифицированный кислотой; 3 — ПЭВД, модифицированный кислотой, непривитая часть которой удалена обработкой в водно-щелочной среде

условной скорости роста адгезионной прочности (\dot{A}), определяемой по углу наклона экспериментальных кривых, описывающих изменение А в зависимости от времени термического контактирования (ТК) Пк с подложкой при фиксированной температуре: $\dot{A} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dA}{d\tau}$.

После разрушения адгезионных соединений со слоев Пк, контактирующих с металлом, микротомированием удаляли тонкий поверхностный слой (на глубину ≤ 10 мкм), который подвергали ИК-спектральному (спектрофотометр UR-20) и микрокалориметрическому (микрокалориметр DSM-3А) анализам.

Как следует из рис. 1, прививка к макромолекулам ПЭВД функциональных групп приводит к резкому изменению как кинетики формирования адгезионного контакта, так и значений А. Для модифицированного ПЭВД характерно резкое увеличение значений \dot{A} , характеризующей энергетику межфазного адгезионного взаимодействия. Максимальные значения А для модифицированного ПЭВД реализуются при кратковременном контакте Пк с металлом. Удаление из модифицированного ПЭВД непривитой кислоты способствует росту А и \dot{A} . В связи с этим можно ожидать, что определяющее влияние на адгезионное взаимодействие оказывают не кислородсодержащие группы, накапливающиеся в адгезиве в процессе ТК его с каталитически-активной по отношению к процессу окисления макромолекул ПЭВД сталью [1, 2], а привитые карбоксильные группы. Снижение значений А и \dot{A} при использовании адгезива, содержащего непривитую кислоту (рис. 1, кривые 2, 3), может быть обусловлено, например, накоплением свободной кислоты или продуктов ее термических превращений в граничных слоях и снижением вследствие этого их когезионной прочности (разрушение соединений имеет преимущественно когезионный характер).

Данное предположение подтверждается результатами анализа кинетики изменения концентрации карбонильных групп в граничных слоях адгезива в процессе ТК с металлом и анализа структуры граничных слоев

(рис. 2, таблица). Видно, что существенные различия в значениях оптической плотности полосы карбонильного поглощения для различных материалов Пк наблюдаются на начальной и конечной стадиях ТК (рис. 2). Поскольку при продолжительности ТК ~ 5 мин и температуре 160°C в чистом ПЭВД накопления групп $>C=O$ ИК-спектральным методом не обнаруживается, а в модифицированном ПЭВД они присутствуют в составе привитой кислоты, то можно полагать, что повышение адгезионной способности обеспечивается в результате прививки.

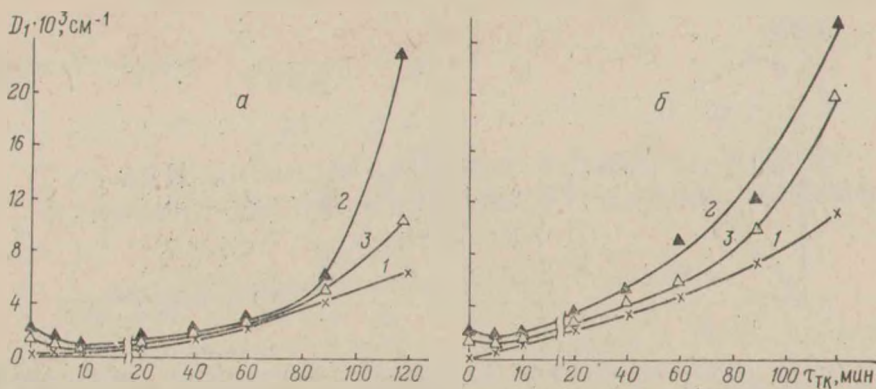


Рис. 2. Влияние продолжительности термического контактирования при температуре 160°C (а) и 190°C (б) на значения оптической плотности полосы при 1720 см^{-1} , отнесенные к единице толщины анализируемой пленки. Обозначения те же, что и на рис. 1

Некоторое снижение концентрации $>C=O$ -групп в модифицированном ПЭВД на ранней стадии ТК является, видимо, следствием термораспада и удаления из объема адгезива непривитой кислоты, которая может оставаться в нем на стадии экстрагирования или отщепления от макромолекул слабо связанных фрагментов (или ассоциатов) кислоты.

Анализ результатов, представленных в таблице, свидетельствует о том, что при кратковременном ТК (до 5 мин) изменение теплоты плавления, а значит, и кристалличности в граничных слоях адгезивов практически идентичны. Значения теплот плавления полимера и, следовательно, кристалличности, при этом также близки. Поэтому столь сильные изменения Δ при модифицировании (рис. 1) не могут быть связаны со спецификой структурных превращений адгезива в граничных слоях вследствие прививки функциональных групп.

Таким образом, модифицирование ПЭВД прививкой к макромолекулам адгезионно-активных карбоксильных групп позволяет в несколько

Влияние времени ТК при формировании соединений на теплоту плавления материала граничащих с металлом слоев адгезива

Адгезив*	$T_{TK}, ^\circ\text{C}$	ΔH^{**} (Дж/г) в зависимости от τ_{TK} (мин)							
		0	5	10	20	40	60	90	120
ПЭВД	160	27,3	27,3	27,7	26,8	26,2	23,3	23,0	19,3
ПЭВД-М		27,0	27,7	26,0	24,0	22,0	21,3	19,7	19,3
ПЭВД-МЭ		26,7	27,7	25,3	20,7	18,7	16,0	15,3	14,7
ПЭВД	190	27,3	28,0	25,7	22,0	21,7	20,1	16,0	12,0
ПЭВД-М		27,0	26,7	22,0	21,3	18,0	14,7	14,0	12,7
ПЭВД-МЭ		26,7	27,3	27,0	24,0	22,7	20,7	18,0	14,0

** ΔH — теплота плавления. * ПЭВД-М и ПЭВД-МЭ — соответственно ПЭВД с привитой кислотой и тот же полиэтилен с удаленной (экстрагированной) непривитой кислотой.

раз повысить адгезионную прочность соединения его с металлом без использования специальной подготовки металлической поверхности и при «мягком» режиме ТК (низких температурах и малой продолжительности формирования). Повышенная адгезионная способность модифицированного ПЭВД объясняется наличием в его составе привитых карбоксильных групп, способных к образованию с поверхностью металла прочных адсорбционных и хемосорбционных связей [13].

Summary

It is shown that carboxylic groups grafting to macromolecules of LDPE accelerate the formation of adhesion contacts and increase adhesion strength with steel under «mild» temperature-time conditions of the formation of adhesion compounds in the air.

Литература

1. Калнинь М. М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью. Рига, 1990.
2. Егоренков Н. И. Закономерности изменения адгезионных, фрикционных и физико-химических свойств полимерных пленок на металлах при термических воздействиях: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев, 1986.
3. Martinu Z., Klemberg-Sapieha I. E., Schreiber H. P., Wertheimer M. R. // *Vide, couches minces*. 1991. Vol. 47, N 258. P. 13—25.
4. Зицанс Я. Я. Исследование процесса радиационного модифицирования адгезионных свойств полиолефинов по отношению к стали и разработка технологии получения покрытий: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1978.
5. Козельская В. В. // *Пластические массы*. 1990. № 11. С. 45—47.
6. Con-turier I., Zavielle Z., Schultz I. // *Vide, couches minces*. 1990. Vol. 45, N 251. P. 87—89.
7. Aglietto M., Bertoni R., Ruggeri G., Serge A. L. // *Makromole-cules*. 1990. Vol. 23. P. 1928—1933.
8. Zambala M. // *Chem.-ing.-techn*. 1991. N 63, N 11. S. 1137—1140.
9. Пат. США № 4857600. МКИ С 08L 255/02. Оп. 15.08.89.
10. Заявка Японии № 317142. МКИ С 08L 23/04. Оп. 25.01.91.
11. Пат. Финляндии № 80893. МКИ С 08L 255/02. Оп. 10.08.90.
12. Graylord N. G., Mehta R., Kumar V., Tazi M. // *J. Appl. Polym. Sci*. 1989. Vol. 38, N 2. P. 359—371.
13. Вакула В. Л., Приты-кин Л. М. *Физическая химия адгезии полимеров*. М., 1984.

*Институт механики металлополимерных систем
АН Беларуси*

Поступило 20.04.94