

Термостойкость, высокая теплопроводность наполненных алюминиевой пудрой отвержденных НПЭС делают их перспективными материалами для изготовления формирующего инструмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с.36118 НРБ, МКИ³ С 08 63/00, С 08 К 3/22. Полимерный состав для изготовления пресс-форм.
2. Пат. 4980086 США, МКИ⁵ Н 01 В1/06. Gurable composition.
3. Пат. 5026748 США, МКИ⁵ С 08 J 00/00, С 08 L 00/00. Thermally conductive adhesive.
4. Заявка 2169653 Япония, МКИ⁵ С 08 L 61/06. Теплопроводные композиции на основе фенольных смол.

УДК 678.675:539.612

О.М.Касперович, аспирант;
С.С.Песецкий, ст.н.сотр.;
В.Я.Полуянович, к.х.н., доц.;
Л.М.Харлан, ассистент

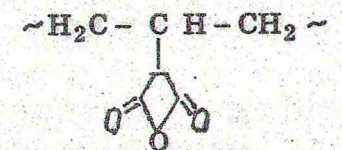
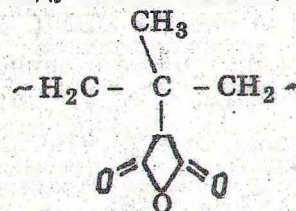
ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СО СТАЛЬЮ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

It is shown that maleik anhydride drafting to makromolecules of LDPE accelerates its adhesion interaction with steel

Одним из перспективных путей управления адгезионной способностью полиэтилена и других олефиновых полимеров является прививка к их макромолекулам полярных функциональных групп. К числу функциональных групп, характеризующихся высокими адгезионными и когезионными характеристиками, относятся карбоксильные и ангидридные группы [1,2]. Поэтому следует ожидать, что прививка именно этих групп будет способствовать интенсификации адгезионного взаимодействия полиолефинов с различными материалами, в том числе с металлами.

В настоящее время сравнительно хорошо изученным является процесс прививки к макромолекулам полиэтилена малеинового ангидрида (МА) [3-5]. Реакция прививки протекает в расплаве в присутствии пероксидного инициатора радикальных превращений. Следует отметить, что при взаимодействии МА наряду с реакцией прививки возможно протекание ряда побочных процессов: олигомериза-

ция МА сшивки, деструкции макромолекул и др. Информация по проблемам химии и кинетики процессов, протекающих в полимерных расплавах, главным образом, из-за их нестационарности и низких концентраций функциональных групп, использующихся для осуществления реакций, крайне ограничена. Сведения о механизме процессов, происходящих при взаимодействии МА с полиэтиленом, изложены, в частности, в работах [4,5]. На сегодня трудно определить точную химическую структуру полиэтилена с привитым МА. Однако наиболее вероятно [4], что полиэтилен со связанным МА содержит индивидуальные звенья, а не поли-МА:



Наличие в боковых цепях макромолекул полиэтилена привитых звеньев МА, содержащих в своем составе адгезионно-активные карбоксильные группы, должно приводить к повышению адгезионной способности его к металлическим поверхностям.

В настоящей работе проведены сравнительные исследования адгезионного взаимодействия со сталью исходного полиэтилена и полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом.

Объектами исследования являлись полиэтилен высокого давления (ПЭВД, ГОСТ 16337-77, марка 10803-020), МА квалификации "х.ч.". Прививку МА к ПЭВД производили в расплаве в присутствии пероксидного инициатора (перекиси дикумила, ПДК). Степень прививки МА к макромолекулам, определенная методом ИК-спектроскопии, (спектрометр UR-20), составила 60% от общей концентрации вводимого МА.

В качестве подложки при формировании адгезионных соединений (АС) использовали фольгу из стали 08кп (ГОСТ 503-71, толщина 50 мкм). Поверхность фольги перед формированием АС тщательно обезжиривали 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 кинетике формирования адгезионных связей судили по условной скорости роста адгезионной прочности (A°), определяемой по углу наклона экспериментальных кривых, описывающих изменение A в зависимости от времени термического контактирования (ТК) Пк с подложкой при фиксированной температуре.

Показатель текучести расплава определяли на приборе ИИРТ-АМ при температуре 190°C и нагрузке 100 Н.

Результаты сравнительных измерений A приведены в таблице.

Видно, что прививка МА позволяет получать адгезионные соединения со сталью со значениями A до 4-24 раз, превышающими значения адгезионной прочности, получаемые для чистого ПЭВД. Измерения значений A показали, что они составляют соответственно для чистого и модифицированного ПЭВД 0,3 и 0,9 Н·(м·с) при $T_{\text{ТК}}=160^\circ\text{C}$ и 1 и 120 Н·(м·с) при $T_{\text{ТК}}=190^\circ\text{C}$. Следовательно, при $T_{\text{ТК}}=190^\circ\text{C}$ скорость формирования адгезионного контакта (образования адгезионных связей) в случае ПЭВД с привитыми МА возрастает более, чем на два порядка. Поскольку, как следует из таблицы 1, при модифицировании ПЭВД его ПТР снижается, т.е. микрореологические условия формирования адгезионного контакта должны ухудшаться [2], то, можно полагать, что главной причиной роста A и A° являются энергетические взаимодействия привитых функциональных групп с металлической поверхностью.

Влияние концентрации МА на адгезионную прочность и показатель текучести расплава ПЭВД

Показатель*	Значение показателя в зависимости от концентрации МА, % мас							
	0	0,25	0,5	0,75	1,0	2,0	5,0	10,0
A 160, кН/м	0,1	1,6	2,1	2,6	2,4	1,4	1,2	1,2
A 190, кН/м	0,6	3,5	4,0	4,4	3,2	2,3	2,5	2,7
ПТР, г/10 мин	7,0	1,95	2,5	3,3	3,2	3,2	4,1	4,6

* A 160, A 190- значения A , определенные, соответственно, при формировании адгезионных соединений со сталью при температуре ТК соответственно 160°C и 190°C в течение 5 мин.

Следует отметить, что снижение ПТР, обусловленное сшивкой макромолекул, определяется, преимущественно, не концентрацией МА, а концентрацией ПДК. Так, при концентрации МА 1 % мас. из-

менение концентрации ПДК от 0,05 до 1 % мас. сопровождается снижением ПТР от 3,6 г/10 мин до 0,75 г/10 мин.

Оптимальное значение концентрации МА, при котором достигаются максимальные значения А, составляет 0,75 % мас. (см. таблицу). Анализ методом ИК-спектроскопии оптической плотности полос поглощения карбоксильных групп показал, что ее значения при этом (в пересчете на единицу толщины Пк) составляют $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, т.е. являются сравнительно низкими. Как было показано ранее [6], именно небольшая концентрация карбонильных групп в ПЭ обеспечивает наиболее интенсивное адгезионное взаимодействие его с металлами. Снижение адгезионной прочности при концентрации МА свыше 1 % мас. обуславливается, видимо, образованием слабых граничных слоев (разрушение имеет, как правило, когезионный характер по граничному слою).

Таким образом, интенсификация адгезионного взаимодействия со сталью ПЭВД при прививке к нему МА обуславливается влиянием МА не на микрореологию формирования адгезионного контакта, а на энергетику адгезионных взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. - Минск: Наука и техника, 1971.
2. Вакула В.М., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. - М.: Химия, 1984.
3. Borsig E., Lazar M., Rado R. Cemicka modifikacia polyalkenov.// Cem. Listy.-1991.-V.85, NI.-P. 30-43.
4. Gaylord N.G., Menta R. Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride an to molten polyethylene in the presence of polar organic compounds.//J. Polym. Sci.-1988.-V.A 26, N4. -P.1189-1198.
5. Gaylord N.G., Menta R., Kumar V. High density polyethylene-g-maleic anhydride Preparation in Prwsence of Electron Donors.//J. of Applied Polym. Sci.-1989.-V.38, N2. -P.359-371.
6. Егоренков Н.И. Закономерности изменения адгезионных, фрикционных и физико-химических свойств полимерных пленок на металлах при термическом воздействии/Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. д-ра хим. наук. - Киев, 1986.