

УДК 678.675:539.612

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С МЕТАЛЛАМИ

О.М. КАСПЕРОВИЧ^{а,+}, А.И. КУЗАВКОВ^{б,} В.Я. ПОЛУЯНОВИЧ^{а,} С.С. ПЕСЕЦКИЙ^{б,}

Приводятся данные по адгезионному взаимодействию с медью, сталью и алюминием ПЭВД и функционализированного ПЭВД (ФПЭВД) – полиэтилена, к макромолекулам которого была привита ненасыщенная дикарбоновая кислота. Показано, что ФПЭВД обладает повышенной адгезионной способностью ко всем металлам. Однако, максимальный эффект повышения адгезионной прочности реализуется для соединений со сталью. Обсуждаются причины влияния модифицирования полиэтилена на адгезионное взаимодействие, исходя из закономерностей структурно-химических превращений в граничных с металлом слоях адгезива и анализа топографии разрушения.

Введение. Прививка к макромолекулам олефиновых полимеров низкомолекулярных соединений, содержащих в своем составе полярные функциональные группы рассматривается в настоящее время как один из весьма эффективных приемов управления их адгезионным взаимодействием с твердыми поверхностями различной природы, в том числе металлами [1–6]. Установлено [1], что полиэтилен высокого давления, модифицированный прививкой адгезионно-активных функциональных групп – функционализированный полиэтилен (ФПЭ), обладает значительно более высокой адгезионной способностью к стали по сравнению с исходным полимером. Однако, как было отмечено в работе [2], адгезионная активность ФПЭ при прочих равных условиях зависит от химической природы металлической подложки (субстрата). Закономерности формирования и разрушения адгезионного контакта ФПЭ с разнородными металлами подробно не изучались.

Цель настоящей работы – углубление представлений о закономерностях адгезионного взаимодействия ФПЭ с металлами на основании экспериментального исследования адгезионной прочности и физико-химических превращений макромолекул в слоях адгезива, граничащих с поверхностью металлической подложки.

Экспериментальная часть*

Используемые материалы. В качестве адгезивов применяли полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77) произ-

водства Новополоцкого ПО «Полимир» (плотность 0,92 г/см³, температура плавления 105°С). Функционализированный ПЭВД (ФПЭВД) получали прививкой к его макромолекулам ≈ 1 мас.% ненасыщенной дикарбоновой кислоты CH₂C(COOH)R, где R – алифатический радикал [6]. Эффективность прививки составляла 65–75%. В качестве подложек использовали фольги из стали 08кп (толщина 50 мкм, ГОСТ 503-71), меди М-2 (толщина 50 мкм, ГОСТ 1018-71), алюминия А-99 (толщина 100 мкм, ГОСТ 618-73).

Методика получения образцов и определения адгезионной прочности.

Вначале прессованием при температуре 150°С из ПЭВД и ФПЭВД получали пленки толщиной 350 ± 10 мкм. Затем пленки прикладывали к тщательно обезжиренной и разогретой до 110–120°С поверхности фольги и прикатывали металлическим роликом через антиадгезионную прокладку из пленки фторопласта-4 [1]. Полученные таким образом склейки помещали в термошкаф со свободной циркуляцией воздуха, где проводили термическое контактирование (ТК) адгезива с субстратом при заданном температурно-временном режиме. Величину адгезионной прочности A определяли методом отслаивания фольги от полимера в соответствии с методикой, изложенной в работе [7].

Методы физико-химического анализа.

После разрушения адгезионных соединений слой адгезива, граничащие с металлом, подвергали

ИК (спектрофотометр UR-20) и микрокалориметрическому (микрокалориметр DSM-3А) анализам. В качестве образцов использовали тонкие (до 10 мкм) слои (срезы), удаляемые микротоммированием с поверхности адгезива, прилегающей к подложке. ИК анализ проводили на пленочных образцах, получаемых прессованием из срезов.

Характер разрушения соединений изучали с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) и компьютерного анализа изображений на экспериментально-вычислительном комплексе «НАНОТОП-2», разработанном и изготовленном в секторе зондового анализа ИММС АНБ.

Результаты и их обсуждение. Как видно из рис. 1, наиболее ярко выраженный эффект интенсификации адгезионного взаимодействия увеличе-

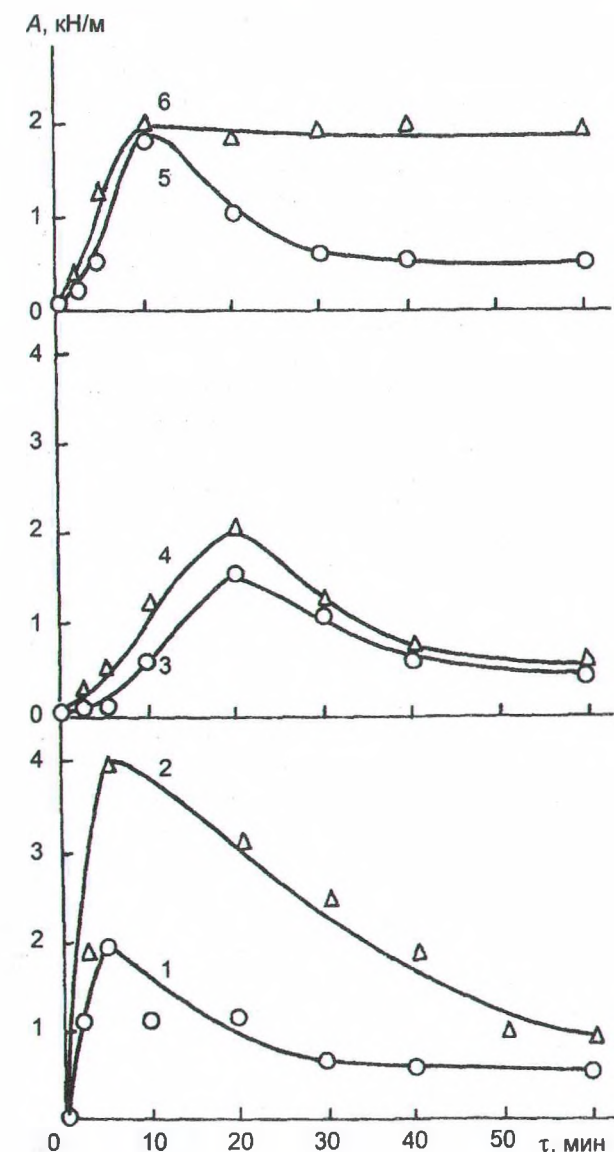


Рис.1. Влияние длительности термического контактирования пленок ПЭВД (1,3,5) и ФПЭВД (2,4,6) с подложками из стали (1,2), меди (3,4) и алюминия (5,6) на адгезионную прочность ($T_{\text{тк}} = 210^{\circ}\text{C}$)

ния при прививке к макромолекулам кислородсодержащих групп наблюдается на стали. Для подложек из меди и стали кинетические зависимости A для исходного ПЭВД и ФПЭВД имеют выраженный экстремальный характер с максимумом. В соединениях с алюминием ПЭВД после достижения некоторого максимального значения адгезионная прочность снижается, как и на других металлах, а ФПЭВД практически сохраняет свою величину в течение исследованного промежутка времени ТК $\tau_{\text{тк}}$ (рис.1, кривые 5,6). Учитывая, что при формировании адгезионного контакта полиэтилена с металлами в воздушной среде, решающее влияние на адгезионное взаимодействие оказывают контактные термоокислительные процессы в граничных слоях адгезива [8], был произведен ана-

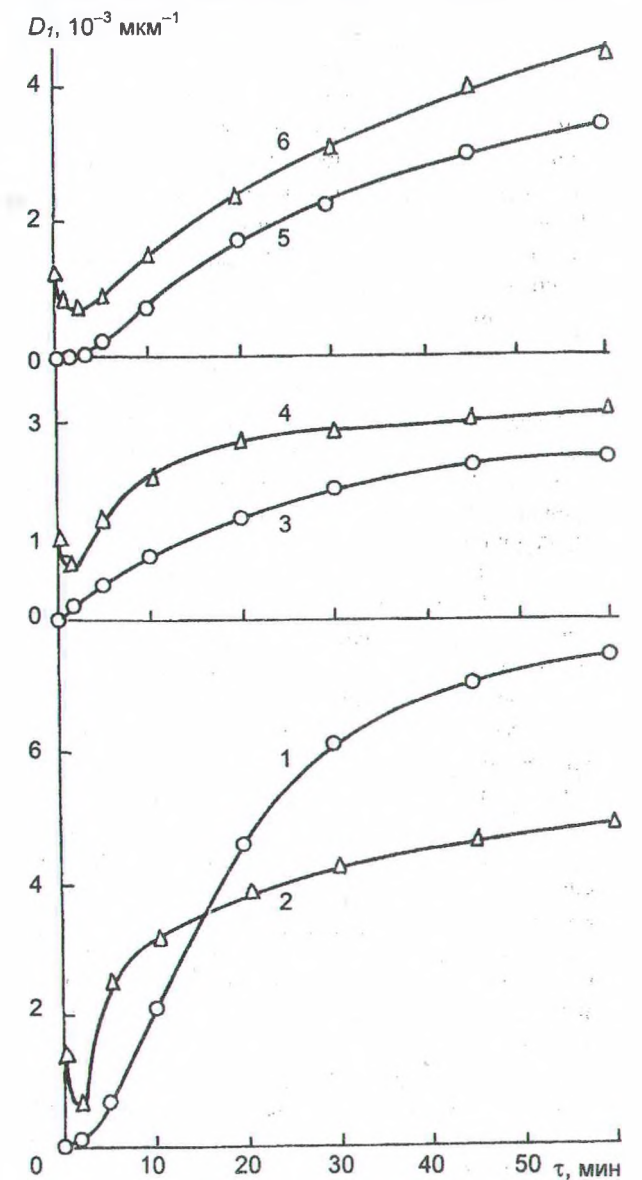


Рис.2. Влияние длительности термического контактирования пленок ПЭВД и ФПЭВД с подложками из стали и алюминия на значения оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп в слоях, контактирующих с металлом: обозначения те же, что и на рис. 1

а Белорусский государственный технологический университет. 220630, г.Минск, ул. Свердлова, 13а.

б Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого АН Беларуси. 246652, г.Гомель, ул. Кирова, 32а.

+ Автор, с которым следует вести переписку.

* Авторы выражают благодарность С.А. Чижкину и В.В. Козельской за помощь в проведении экспериментов.

лиз физико-химических превращений в них.

При ТК ФПЭВД с металлами на ранней стадии контактирования в граничных слоях наблюдается снижение концентрации карбонильных групп, что связано с удалением из объема адгезива непривитой части кислоты (рис.2, кривые 2,4,6) [1]. Затем концентрация карбонильных групп начинает возрастать, причем с наиболее высокой скоростью в соединениях со сталью. На меди в начальный период окисление протекает также более интенсивно, чем на алюминии. Это связано с тем, что как в случае ФПЭВД, так и чистого ПЭВД, подложки из меди и стали катализируют окислительные превращения макромолекул. Отсутствие катализа на алюминии подтверждается наличием на кинетической зависимости окисления для ПЭВД индукционного периода (рис.2, кривая 5). При большой длительности выдержки накопление карбонильных групп в граничных слоях существенно замедляется, что свидетельствует об ингибировании окисления. Характерно, что в условиях данного эксперимента эффект ингибирования проявляется на меди и стали для ФПЭВД при меньших $\tau_{тк}$, чем для ПЭВД. В результате, содержание карбонильных групп в слоях ФПЭВД, граничащих со сталью, значительно ниже, чем ПЭВД (рис.2, кривые 1,2). Для алюминия ход кинетических кривых окисления для ФПЭВД и ПЭВД при $\tau_{тк} \geq 5$ мин аналогичен. Можно предположить, что привитые карбоксильные группы образуют на поверхностях из меди и стали металлсодержащие соединения, ускоряющие при их малой концентрации контактные окислительные превращения макромолекул и замедляющие окисление при их большой концентрации. Таким образом в отличие от исходного полиэтилена ФПЭВД окисляется быстрее, однако и ингибирование окисления происходит раньше. На подложках из алюминия кинетика окисления адгезивов обоих типов практически одинакова.

Существенные изменения A соединений полиолефинов с металлами могут обуславливаться также различием в физической структуре граничных слоев [8]. Однако как следует из данных микрокалориметрии (табл. 1), различия в адгезионной способности ФПЭВД и ПЭВД, а также в характере кинетических зависимостей A и ее величине не могут быть объяснены ролью структурного фактора по следующим причинам. Во-первых, при близких значениях теплоты плавления, а значит и кристалличности, на разных металлах наблюдаются сильные отличия в значениях A . Кроме того при близких значениях теплоты плавления для одного и того же металла величина A для ФПЭВД и ПЭВД может отличаться в несколько раз (рис. 1, табл. 1). Следовательно решающий вклад в кинетику изменения величины A вносят не структурные, а химические превращения в граничных слоях адгезива.

Анализ характера разрушения адгезионных соединений показал, что для соединений обоих ад-

Таблица 1. Влияние длительности ТК при 210°C на значения теплоты плавления ΔH , Дж/г, в слоях адгезива, граничащих с металлом

Подложка	Адгезив	$\tau_{тк}$, мин			
		0	5	30	60
Алюминий	ПЭВД	28	26	18	17
	ФПЭВД	27	40	16	16
Медь	ПЭВД	26	38	39	37
	ФПЭВД	25	31	34	32
Сталь	ПЭВД	27	44	34	30
	ФПЭВД	26	37	28	22

гезивов со всеми металлами в области максимальных значений адгезионной прочности наблюдается когезионный тип разрушения по граничному слою адгезива (рис. 3). Однако АСМ-изображения слоя полимера, перенесенного при отслаивании на фольгу, свидетельствуют о значительных отличиях в топографии поверхностей разрушения. Для подложек из алюминия и стали вид поверхностей разрушения весьма похож и указывает на то, что при разрушении материал граничного слоя претерпевает высокоэластические деформации. Возникающие тяжи, трещины и другие нарушения структуры, видимо, самозалечиваются при отслаивании (рис. 3а,в). Толщина слоя, остающегося на металле, составляет 100–1500 нм. АСМ-изображение поверхности медной подложки после отслаивания представляет собой наслоения полых микрокапель (рис. 3б). Наиболее вероятно, что образование микрокапель происходит на стадии формирования адгезионного контакта (термического контактирования) вследствие неполного смачивания субстрата адгезивом. Полости внутри микрокапель могут быть следствием вырыва части материала из них при отслаивании фольги. Размеры микрокапель: высота 100–400 нм, длина 1000–2000 нм, глубина полостей 30–150 нм. Образование микрокапель адгезива на медной подложке, должно сопровождаться снижением площади фактического контакта, что является, видимо, одной из причин пониженных значений адгезионной прочности по сравнению с соединениями со сталью. При когезионном характере разрушения соединений, что имеет место в условиях данного эксперимента, каплеобразование должно быть также причиной снижения когезионной прочности адгезива.

Согласно результатам проведенных ранее исследований [7], при ТК слоя полимерного адгезива на воздухе с медной подложкой на поверхности последней возможно образование толстого и непрочного оксидного слоя, который обуславливает снижение A в связи с его низкой когезионной прочностью. Образование толстых оксидных пленок на меди под слоем полимера ускоряется при температуре $> 200^\circ\text{C}$. Поскольку в описанных выше экспериментах $T_{тк} = 210^\circ\text{C}$, то представляло интерес провести сравнительную оценку адгезионной способности ПЭВД и ФПЭВД к меди при формировании соединений в условиях более

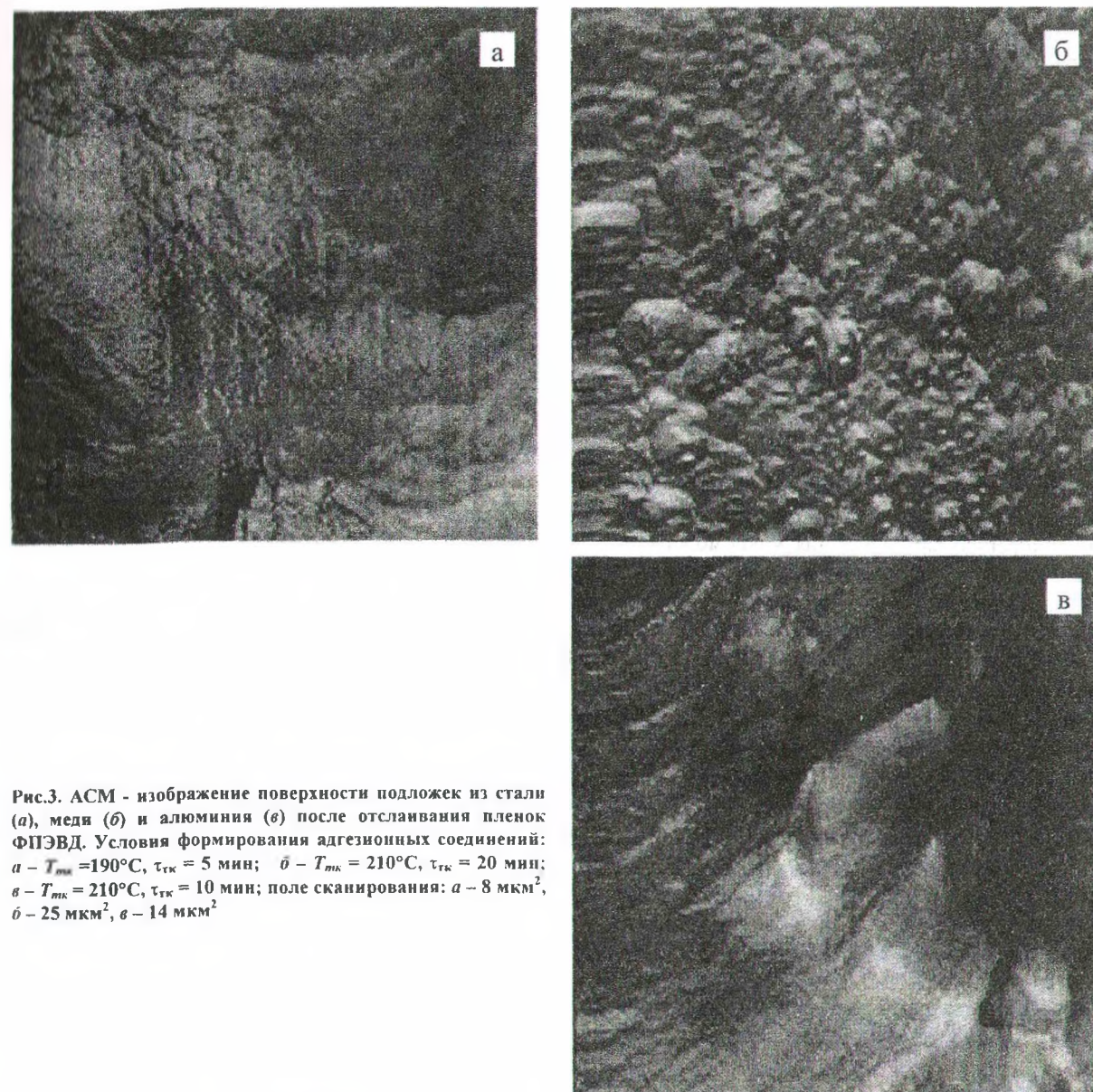


Рис.3. АСМ - изображение поверхности подложек из стали (а), меди (б) и алюминия (в) после отслаивания пленок ФПЭВД. Условия формирования адгезионных соединений: а - $T_{тк} = 190^\circ\text{C}$, $\tau_{тк} = 5$ мин; б - $T_{тк} = 210^\circ\text{C}$, $\tau_{тк} = 20$ мин; в - $T_{тк} = 210^\circ\text{C}$, $\tau_{тк} = 10$ мин; поле сканирования: а - 8 мкм^2 , б - 25 мкм^2 , в - 14 мкм^2

«мягкого» теплового воздействия. Результаты экспериментов представлены в табл. 2, 3.

Их анализ показал, что, несмотря на значительно более высокую адгезионную способность ФПЭВД по сравнению с ПЭВД, предельно достигаемые значения адгезионной прочности для него остаются более низкими, чем в соединениях со сталью. Причем при значениях $A > 2 \text{ кН/м}$ имеет место явно когезионный характер разрушения. Для более низких значений A в соединениях с ФПЭВД

Таблица 2. Влияние температуры ТК на адгезионную прочность (A) и оптическую плотность поглощения (D_l) карбонильных групп в слоях адгезива, граничащих с медью ($\tau_{тк} = 10$ мин)

Адгезив	Параметр	$T_{тк}$, °C			
		160	180	190	200
ПЭВД	A , кН/м	0,04	0,20	0,30	0,50
	D_l , 10^3 мкм^{-1}	0,15	0,30	0,50	0,75
ФПЭВД	A , кН/м	0,40	0,90	1,30	1,40
	D_l , 10^3 мкм^{-1}	1,00	0,80	0,75	1,00

и ПЭВД характерен визуально обнаруживаемые адгезионно-когезионный или адгезионный типы разрушения. Следует отметить, что при $T_{тк} = 170^\circ\text{C}$ для ФПЭВД увеличение концентрации карбонильных групп в граничном слое не наблюдается, и при длительном контакте с подложкой ($\tau_{тк} = 40$ мин) степень окисления граничащего с медной подложкой слоя ПЭВД значительно выше, чем для ФПЭВД.

Вероятная причина ингибирования окисления

Таблица 3. Влияние длительности ТК при температуре 170°C на адгезионную прочность и оптическую плотность поглощения карбонильных групп в слоях адгезива, граничащих с медью

Адгезив	Параметр	$\tau_{тк}$, мин			
		10	30	40	60
ПЭВД	A , кН/м	0,05	0,20	0,25	0,40
	D_l , 10^3 мкм^{-1}	0,20	1,00	1,60	5,70
ФПЭВД	A , кН/м	0,75	1,10	2,20	2,25
	D_l , 10^3 мкм^{-1}	0,75	0,70	0,70	0,70

– наличие в зоне адгезионного контакта медьсодержащих соединений, образующихся при взаимодействии с вводимыми в адгезив карбоксильными группами. Более низкой степенью окисления и, видимо, меньшей концентрацией в зоне адгезионного контакта непрочных низкомолекулярных продуктов, ослабляющих адгезионные соединения [8], и объясняются значительно более высокие значения A соединений ФПЭВД, сформированных при $T_{mk} = 170^\circ\text{C}$ и $\tau_{tk} = 40\text{--}60$ мин (табл. 3).

Заключение. На основании проведенных исследований можно утверждать, что различия в адгезионной способности ПЭВД и ФПЭВД определяются не физической структурой, а окислительными превращениями, протекающими в граничных с металлом слоях адгезива на стадии формирования адгезионного контакта. Прививка карбоксильных групп к макромолекулам ПЭВД приводит к ускорению как окисления макромолекул в граничных слоях адгезива на меди и стали, так и его ингибирования. На подложках из алюминия ход окислительных превращений в случае ФПЭВД и ПЭВД практически одинаков, хотя концентрация карбонильных групп более высокая в первом случае. При «мягком» тепловом режиме формирования адгезионного контакта с медью (низкой T_{mk}) вследствие ингибирования окисления его степень для ФПЭВД оказывается более низкой, чем для исходного полиэтилена.

Обозначения

A – адгезионная прочность; τ – время; D_l – оптическая плотность полосы поглощения; T_{mk} , τ_{tk} – соответственно температура и продолжительность термического контактирования.

Kasperovich O.M., Kuzavkov A.I., Polujanovich V.Ja., Pesetskii S.S.

Investigation of adhesive interaction between functionalised polyethylene and metals

Regularities of adhesive interaction between copper, steel, aluminium and LDPE, as well as its polymer modified by carboxylic groups grafting to moleculars have been studied. Atomic force microscopy data are given on adhesive strength, kinetics of macromolecular oxydative transformations in the lauers adjoining metal, peculiarities of the inrefacial lauers structure and the character of the bonds damage.

Поступила в редакцию 27.09.96.

Литература

1. Песецкий С.С., Козельская В.В., Касперович О.М., Кузавков А.И. Об адгезионном взаимодействии со сталью полиэтилена с привитыми функциональными группами // Доклады АН Беларуси, **39** (1995), № 2, 56–59
2. Pesetskii S.S., Kasperovich O.M., Kuzavkov A.I. Adhesive properties of olefine polymers exposed to functionalization and aqueous media // Europ. Adhesion Conf. «Euradh'96», Cambridge (1996), 629–633
3. Gross L.H., Barlett T.M. Процес прививки ангидридов двухосновных кислот // Пат. США № 4857600. МКИ С 08 L 255/02. Оп. 15.08.89. РЖ 19 С. Хим. высокомогл. соед. 1991. Реф. 1 С 560 П
4. Термопластичные композиции и способ их получения: заявка Японии № 2-173040. МКИ С 08 L 23/10 / РЖ 19 Т. Технология полимерных материалов. 1992. Реф. 7 Т 29 П
5. Rajasekharan P.V., Mathew B. Functionalized Polymers: Chemisty and applications // Indian J. Technol., **31** (1993), № 4, 302–316.
6. Pesetskii S.S., Makarenko O.A., Fedorov V.D., Krivoguz Yu.M. Investigation of reaction extrusion method for producing functionalized polyolefines used as modifiers of structural thermoplast // European Meeting «The Polym. Processing Society». Stuttgart (1995), 3–23
7. Песецкий С.С., Александрова О.Н. Влияние дикарбоновых кислот на адгезионное взаимодействие с медью тонких полиамидных пленок // Коллоидный журнал, **52** (1990), № 2, 302–308
8. Калнинь М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью. Рига: Зинатне (1990)