

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1966

УДК 678.01:53+678.742

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИИ НА АДГЕЗИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА К АЛЮМИНИЮ

Викт. И. Спицын, П. И. Зубов, В. Я. Кабанов,
З. П. Грозинская

Во многих работах установлено, что при действии ионизирующих излучений на полиэтилен наряду с процессами спшивания и деструкции наблюдается образование полярных (кислородсодержащих) групп. Увеличение числа указанных групп в неполярных или слабополярных полимерах способствует улучшению их адгезионной связи с окисной пленкой металла.

В работах [4—3] изучено влияние старения на различные физико-механические и адгезионные свойства полиэтиленовых покрытий. В данном исследовании предпринята попытка установить возможность использования радиации для улучшения адгезии полиэтилена к алюминиевой подложке в присутствии кислорода воздуха и в вакууме. Такая попытка оправдана также и тем, что до настоящего времени выполнено всего несколько работ по влиянию радиации на адгезию полимеров [4, 5]. Несмотря на то что проблема использования мощного ионизирующего излучения для регулирования адгезионных свойств материалов остается неизученной, один из разделов ее, а именно: применение локализованного излучения (ядерная сварка), уже сейчас может иметь серьезное практическое значение [5].

Объектом исследований был полиэтилен низкого давления, зольностью 0,15%. Стабилизацию осуществляли смесью неозона А — 0,12%, дифенил-п-фенилендиамина 0,07% и газовой сажи 1,5%. Образцы (размером $10 \times 100 \text{ мм}$) изготавливали из порошка полиэтилена, нанесенного путем наплавления на подложки из алюминиевой фольги толщиной 50 μ . Условия формирования: прогрев 12 мин. при 230° с последующей прикаткой под давлением 5,5 kG/cm^2 . Толщина покрытий соответствовала 600 μ . Алюминиевую фольгу защищали пакетной бумагой и затем протирали ацетоном. Адгезию полиэтиленовых покрытий определяли методом отслаивания подложки от покрытия. Данный метод характеризует адгезию количественно, но условной величиной, $\text{kG}/\text{см}$.

Установка состоит из плиты, на которой закреплены реверсивный двигатель с муфтой, барабан, рычаг, столик с испытываемым образцом. Нить от образца переходит через блок и крепится к барабану. Блок смонтирован на качающемся рычаге, выполненным в виде буквы Г, второй конец которого опирается в плоско-пружинный тарированный динамометр. При работе двигателя нить наматывается на барабан и отрывает фольгу-подложку от полиэтилена. Запись хода рычага осуществляется прибором БВ, электриондуктивный датчик которого установлен на динамометре. Отдир подложки от покрытия проходит с постоянной скоростью 0,33 $\text{см}/\text{сек}$, запись усилий возможна от 20 до 5000 г .

Облучение проводили в основном на источнике Co^{60} , а также частично на электронном ускорителе. Мощность дозы определяли каждый раз с применением ферросульфатной дозиметрии, а на ускорителе дополнительно при помощи ионизационной камеры.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, при облучении покрытия из нестабилизированного полиэтилена (кривая 1) величина адгезии проходит через максимум, увеличиваясь в экстремальной точке примерно в два раза по сравнению с исходной. Облучение в вакууме существенно изменяет ход кривой — происходит непрерывное повышение адгезии (кривая 2), но менее резкое, чем при облучении на воздухе. Покрытия из стабилизированного

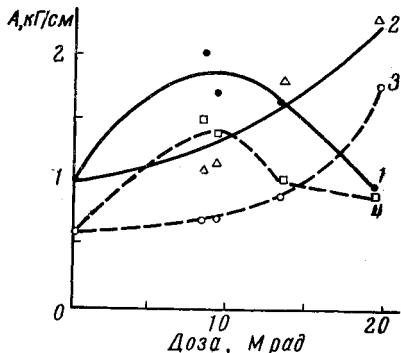


Рис. 1

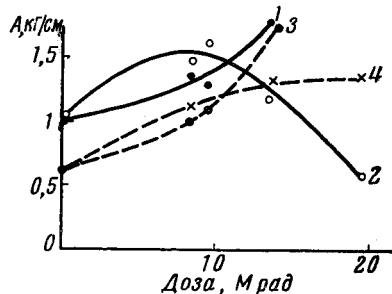


Рис. 2

Рис. 1. Изменение адгезии при облучении покрытий полиэтилена.

Сплошные кривые — чистый полиэтилен, облученный на воздухе (1) и в вакууме (2); пунктирные — стабилизированный полиэтилен, облученный на воздухе (3) и в вакууме (4). Мощность дозы 85 рад/сек

Рис. 2. Изменение адгезии при облучении порошка полиэтилена с последующим получением покрытий.

Сплошные кривые — чистый полиэтилен, облученный на воздухе (1) и в вакууме (2); пунктирные — стабилизированный полиэтилен, облученный на воздухе (3) и в вакууме (4). Мощность дозы 85 рад/сек

полиэтилена (кривые 3, 4) менее подвержены влиянию радиации и адгезия у них заметно меньше, чем для нестабилизированного. До дозы ~ 15 Мрад не происходит изменения адгезии, затем кривая круто поднимается вверх, и при дозе 20 Мрад адгезия увеличивается в 3 раза по сравнению с исходной.

Предварительное облучение порошка полиэтилена с последующим получением покрытий (рис. 2) также увеличивает адгезию, но в меньшей степени, чем в случае готовых покрытий. Особенно заметен эффект усиления адгезии при облучении порошков на воздухе (кривая 1). При дозе ~ 13 Мрад адгезия покрытий из облученного порошка повышается примерно в 1,7 раза. Облучение порошка в вакууме мало влияет на адгезию покрытий из стабилизированного полиэтилена. Длительное облучение порошка из нестабилизированного полиэтилена ведет к понижению адгезии.

Таким образом, тип полиэтилена и среда оказывают существенное влияние на характер адгезионных кривых.

Обнаруженные нами зависимости указывают на то, что усиление адгезии в значительной степени обусловлено радиационным окислением полиэтилена.

Для подтверждения этого нами были получены ИК-спектры полиэтиленовых покрытий, оторванных от алюминиевой фольги (рис. 3). С повышением дозы заметно увеличивается содержание карбонильных групп (полоса $1700-1710 \text{ см}^{-1}$), что находится в согласии с другими работами [6]. Наблюдается симбатная зависимость между содержанием $\text{C}=\text{O}$ и

адгезией. Облучение покрытия до дозы 14 Мрад повышает содержание C=O в 2—2,5 раза, во столько же раз увеличивается адгезия (рис. 1 и 2).

Для более детального объяснения всех наблюдавшихся явлений рассмотрим процессы, происходящие на межфазной границе при облучении.

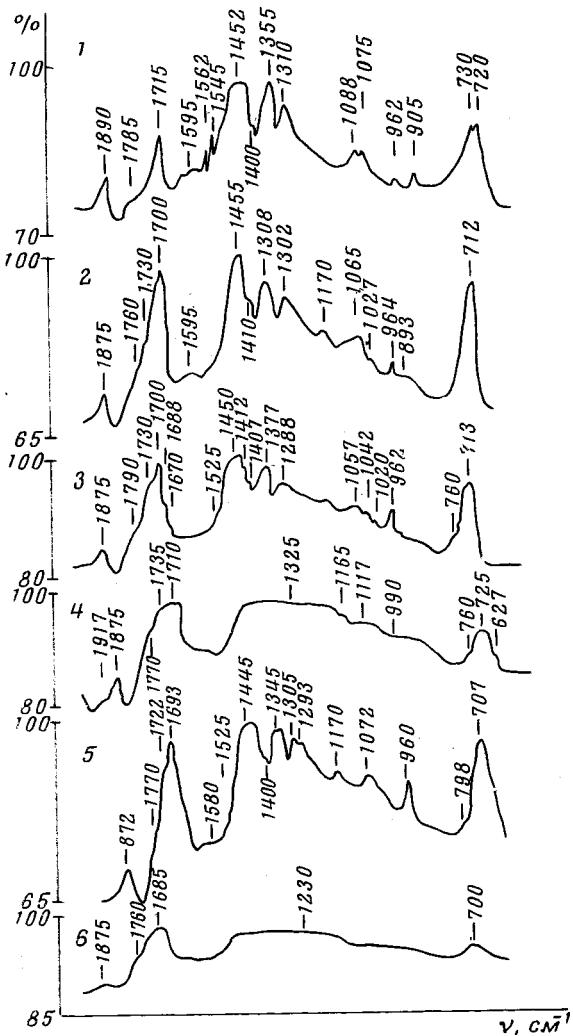


Рис. 3. ИК-спектры полиэтиленовых покрытий (полиэтилен нестабилизированный):

1 — необлученный; 2 — покрытие получено из облученного на воздухе порошка (14,4 Мрад, 94,9 рад/сек); 3 — облученное на воздухе покрытие (43,4 Мрад, 98 рад/сек); 4 — покрытие получено из облученного на воздухе порошка (43,4 Мрад, 98 рад/сек); 5 — покрытие после облучения (43,4 Мрад, 98 рад/сек) нагревалось до плавления; 6 — покрытие получено из порошка, облученного в вакууме (18,74 Мрад, 82,8 рад/сек)

и в связи с этим возможный механизм возникновения адгезионной связи между алюминиевой фольгой и полиэтиленовым покрытием.

Поверхность алюминия состоит из окисной и частично гидроокисной пленки толщиной 9—10 Å и слоя адсорбированного кислорода (11—12 Å) [7]. В процессе нанесения полиэтилена часть кислорода оказывается изолированной в дефектах и порах поверхности алюминия, что ведет к уменьшению числа контактов на межфазной границе [8]. Если такую

систему облучать, то кислород в порах реагирует с полиэтиленом, образуя перекисные соединения и карбонильные группы. Принимая радиационно-химический выход $C=O$ равным ~ 5 [9], можно легко рассчитать, что в поверхностном слое полиэтиленового покрытия толщиной 100 Å и размером $1 \times 10 \text{ см}$ будет содержаться $\sim 5 \cdot 10^{14}$ групп $C=O$. Так как в среднем на 1 см поверхности приходится не более $3 \cdot 10^{14}$ концов макромолекул, то проведенный нами ориентировочный расчет показывает, что вся поверхность полиэтилена покрыта карбонильными группами. Происходит значительное усиление полярности адгезива, возникает диполь-дипольное адсорбционное взаимодействие между группами $C=O$ и окисной пленкой алюминия, что ведет к повышению адгезии [10]. Теоретические расчеты показывают, что в этом случае должно произойти значительное возрастание адгезии [11].

Следует также учитывать уменьшение напряжений в контактной зоне за счет уменьшения разницы в полярности между адгезивом и субстратом. Известно, что ввиду заметной разницы между полярностью полиэтилена и поверхностью алюминия на межфазной границе возникают напряжения, кроме напряжений, вызванных усадкой. Согласно Бикерману [12], адгезионная прочность (F) равна:

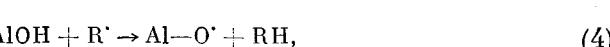
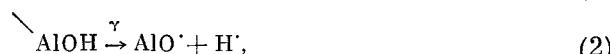
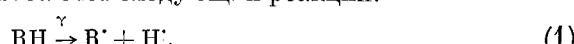
$$F = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\gamma}{\beta} - \sigma \right),$$

где α — концентрация напряжений из-за разницы в механических свойствах адгезива и субстрата; γ — молекулярная когезия адгезива; β — концентрация напряжений в межфазной границе; σ — напряжение, вызванное усадкой.

Радиационное воздействие на полиэтиленовое покрытие ведет к уменьшению величины β за счет уменьшения разницы в полярности адгезива и субстрата, способствующего благоприятной взаимной ориентации полярных групп, что также способствует усилиению адгезии.

Кроме того, под влиянием облучения частично рассасываются напряжения в межфазной границе за счет усиления гибкости макромолекул полимеров, находящихся в радиационном поле [13]. Происходит как бы дополнительная термообработка покрытия. Однако, по всей вероятности, этот эффект невелик по сравнению с радиационным окислением.

Кроме перечисленных выше факторов, следует учитывать возможность химического взаимодействия под влиянием радиации между покрытием и поверхностью алюминия за счет следующих реакций:



где R — радикал полиэтилена, $Al-O^\cdot$ — алюмоксановый радикал.

Реакции (1), (2) и (4) ведут к росту числа радикалов R· и Al—O·. Из-за замедленной рекомбинации радикалов в кристаллическом полиэтилене, по сравнению с аморфным [14], происходит накопление R· и RO₂.

Выход AlO· радикалов по реакции (2) невелик, но их концентрация может заметно возрасти за счет реакции (4). Рекомбинация радикалов R· и Al—O· приводит к достаточно прочной связи Al—O—R.

Таким образом, под действием радиации может образоваться некоторое количество химических связей между полиэтиленовым покрытием и алюминием. Однако простой расчет показывает, что, по-видимому, вклад химического взаимодействия в работу адгезии невелик.

Действительно, поскольку концентрации радикалов составляют $\sim 10^{-9}$ — 10^{-14} молей/г, то в лучшем случае образуется $\sim 10^{-9}$ молей Al—O—R на 1 см². Считая энергию связи Al—O—R 10—15 ккал/моль, получим работу, необходимую для разрыва связей (кГ·см), равной $4 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-4}$, что намного меньше найденной (рис. 1).

Рис. 4. Изменение модуля облученных покрытий:

1 — нестабилизированный полиэтилен; 2 — стабилизированный

15 ккал/моль, получим работу, необходимую для разрыва связей (кГ·см), равной $4 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-4}$, что намного меньше найденной (рис. 1).

Таким образом, главной причиной, способствующей повышению адгезии покрытия к алюминию, является радиационно-химическое окисление

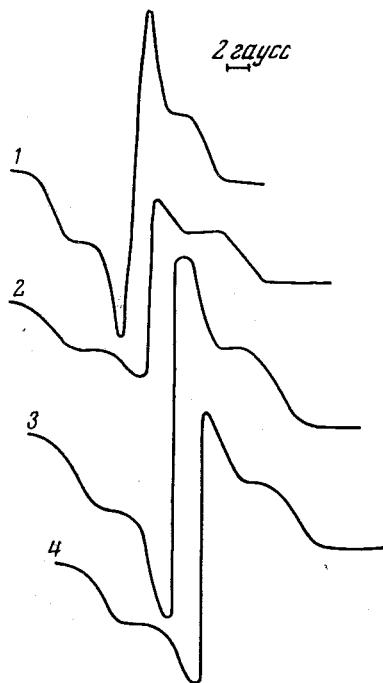


Рис. 5

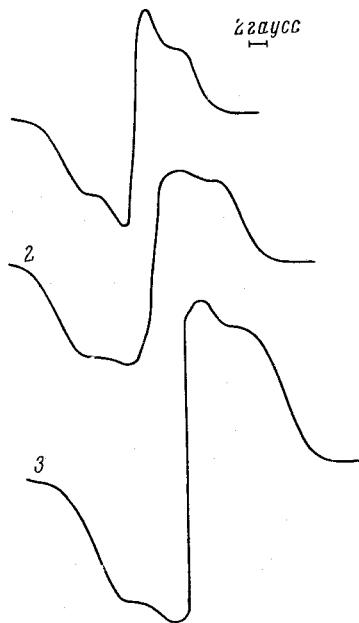


Рис. 6

Рис. 5. Спектры ЯМР облученных покрытий на алюминии:
1 — нестабилизированный, облученный на воздухе; 2 — стабилизированный, облученный на воздухе; 3 — стабилизированный, облученный в вакууме; 4 — нестабилизированный, облученный в вакууме. Мощность дозы 82,8 рад/сек, доза 18,74 Мрад

Рис. 6. Спектры ЯМР порошка полиэтилена:

1 — нестабилизированный, необлученный; 2 — нестабилизированный, облученный на воздухе (18,74 Мрад, 82,8 рад/сек); 3 — стабилизированный, необлученный

Таблица 1

Изменение адгезии при облучении полиэтилена

Условия облучения, мощность дозы	Тип полиэтилена	Адгезия, кГ/см	Примечание
Необлученный	Стабилизированный	0,6	
То же	Нестабилизированный	1,2	
На воздухе, 98 рад/сек, 43,4 Мрад	Стабилизированный	0,8	После нагрева покрытия до расплавления адгезия растет до 2,5 кГ/см
То же	Нестабилизированный	1,2	После нагрева покрытия до расплавления адгезия растет до 3,2 кГ/см
В вакууме, 98 рад/сек, 43,4 Мрад	Стабилизированный	0,7	После расплавления образовалась губка
То же	Нестабилизированный	0,5	После расплавления адгезия растет до 2,2 кГ/см
На воздухе, 729 рад/сек, 19,46 Мрад	Стабилизированный	0,6	Покрытия после облучения нагревались 1 час при 70°. Адгезия возросла до 0,9 кГ/см
То же	Нестабилизированный	1,3	После нагрева покрытий при 70° в течение 1 часа адгезия составляла 1,7 кГ/см
В вакууме, 729 рад/сек, 19,46 Мрад	Стабилизированный	0,5	После нагрева при 70° в течение 1 часа адгезия составляла 0,5. После расплавления образовалась губка
То же	Нестабилизированный	1,8	После нагрева при 70° в течение 1 часа адгезия составляла 1,8 кГ/см. После расплавления частично образовалась губка, но адгезия возросла до 3 кГ/см
» »	Стабилизированный	0,3	Покрытия получены из предварительно облученного порошка
» »	Нестабилизированный	1,5	То же
На воздухе, 729 рад/сек, 19,46 Мрад	Стабилизированный	0,7	» »
То же	Нестабилизированный	1,1	» »

полиэтилена в зоне контакта, ведущее к появлению карбонильных групп, благоприятно ориентированных к полярной металлической поверхности. Этот факт объясняет также более высокую эффективность радиационного действия в случае готовых покрытий по сравнению с покрытиями, полученными из предварительно облученного порошка (рис. 1, 2).

Длительное облучение покрытий ведет к снижению адгезии (рис. 1, табл. 1), что объясняется усилением роли радиационного спшивания, которое для полиэтилена преобладает по сравнению с деструкцией. Наблюдается конкуренция двух процессов: радиационного окисления, ведущего к снижению адгезии, и радиационного спшивания, понижающего ее. В начале облучения преобладает первый процесс, а затем второй.

Непосредственная связь между уменьшением адгезии и спшиванием полиэтилена подтверждается зависимостью между ростом модуля E (рис. 4) и снижением адгезии (рис. 1). E связан с числом спивок управлением:

$$E = 3,84 \cdot 10^3 \rho K,$$

где ρ — плотность полиэтилена, K — плотность сетки.

В случае нестабилизированного полиэтилена резкое падение адгезии наблюдается после дозы 8—9 Мрад, начиная с которой резко возрастает и модуль (рис. 4). В случае стабилизированного полиэтилена модуль повышается до дозы 20 Мрад, до этой же дозы не снижается и адгезия (рис. 1).

Таблица 2

Спектры ЯМР полиэтиленовых покрытий

Условия облучения, мощность дозы и общая доза	Тип полиэтилена	Полуширина линий		Степень кристалличности	Примечание
		узкая компонента, гс	широкая компонента, гс		
Необлученный	Нестабилизированный	1,4	6,8	87,7	Порошок
То же	Стабилизированный	1,7	5,4	87,3	То же
На воздухе, 82,8 рад/сек, 18,74 Мрад	Нестабилизированный	2,1	6,3	85,4	» »
Необлученный	То же	0,33	6,2	83,3	Покрытие
То же	Стабилизированный	1,0	6,0	83,8	То же
На воздухе, 82,8 рад/сек, 18,74 Мрад	Нестабилизированный	1,2	6,6	90,1	Покрытие получено из предварительно облученного порошка
То же	Стабилизированный	1,2	7,5	80,6	То же
» »	Нестабилизированный	1,5	6,4	87,0	Спектры от покрытий на Al
В вакууме, 82,8 рад/сек, 18,74 Мрад	То же	1,9	6,6	79,4	То же
То же	Стабилизированный	0,94	6,2	82,2	» »
На воздухе, 82,8 рад/сек, 18,74 Мрад	То же	1,46	6,8	81,6	» »
На воздухе, 98 рад/сек, 43,4 Мрад	» »	1,06	6,5	88,4	» »
В вакууме, 98 рад/сек, 43,4 Мрад	» »	0,8	6,0	86,8	» »

Данные ЯМР (рис. 5, 6, табл. 2) также показывают, что в результате сплавления происходит заметное уменьшение движений в аморфной части полиэтилена. При облучении до дозы 19 Мрад узкая компонента линий ЯМР, отвечающая аморфной части полиэтилена, увеличивается примерно в 4 раза по сравнению с исходной (табл. 2), что согласуется с низким значением адгезии при этой дозе (табл. 1). Для стабилизированного полиэтилена этот эффект значительно меньше, и падения адгезии не наблюдается (рис. 1).

Интересно, что понижение адгезии происходит при дозах, превышающих точку гелеобразования для кристаллического полиэтилена (4—8 Мрад) [15], т. е. при условиях, когда полиэтилен содержит некоторое количество пространственно сплутого полимера, заметно изменяющего его упругие свойства. Повышение жесткости ведет к нарушению равновесия на межфазной границе, уменьшению подвижности цепей макромолекул (данные ЯМР). Следствием этого являются понижение числа контактов между адгезивом и субстратом и падение адгезии.

Внутренние усадочные напряжения, измеренные консольным методом [16], повышаются при облучении до 25—35 Мрад соответственно на 4—9% от исходной величины $\sim 150 \text{ кГ/см}^2$, что также способствует понижению адгезии. При длительном облучении происходит отслаивание покрытий.

Существенная роль граничных напряжений в понижении адгезии подтверждается тем, что если облученное до 43 Мрад покрытие нагреть до плавления, то после застывания адгезия повышается примерно в 3 раза

по сравнению с исходной (табл. 1). Это объясняется тем, что сетчатая структура в напряженной пленке облученного полиэтилена стремится сохранить свою структуру. При плавлении полиэтилена получается легко деформируемый образец, который после охлаждения рекристаллизуется по той форме, которую он получил при плавлении [17]. В результате этого происходит сжатие, и структура поверхности полиэтилена приближается к строению поверхности алюминия.

Следует также учитывать возможность дополнительного окисления полиэтилена при плавлении за счет радикалов, образованных при облучении, что также повышает адгезию.

В заключение авторы выражают благодарность В. Ф. Чуваеву и С. А. Бахчисарайцевой за съемки ИК- и ЯМР-спектров.

Выводы

1. Установлено, что облучение полиэтиленового покрытия на Al, так же как и предварительное облучение порошка полиэтилена до 10—14 *Mрад*, увеличивает их адгезию к подложке примерно в 2 раза по сравнению с исходной. Дальнейшее облучение понижает адгезию. Существенное влияние на характер адгезионных кривых оказывают тип полиэтилена и воздушная среда. Облучение покрытий вместе с подложками эффективнее, чем облучение порошка.

2. Рассмотрены различные физико-химические процессы, происходящие на межфазной границе при облучении. Усиление адгезии в основном объяснено радиационно-химическим окислением полиэтилена в зоне контакта, способствующим благоприятной ориентации карбонильных групп относительно окисной пленки Al, а также повышенной гибкостью макромолекул в радиационном поле, ведущей к увеличению числа контактов между адгезивом и субстратом. Понижение адгезии связано с увеличивающимся влиянием радиационного спшивания полиэтилена при облучении.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

- П. И. Зубов, З. П. Грозинская, А. Т. Санжаровский, Пласт. массы, 1964, № 3, 5.
- А. Т. Санжаровский, М. С. Дыльков, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 6, 170.
- П. И. Зубов, А. Т. Санжаровский, М. С. Дыльков, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 2, 48.
- В. Г. Раевский, Е. В. Егоров, В. Э. Михлин, В. Е. Гуль, С. С. Вуюцкий, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 89; А. И. Куриленко, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 7, 1707, 1965.
- И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Е. В. Егоров, Высокомолек. соед., 2, 1801, 1960.
- Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов, Сборник работ по радиационной химии, 1955, стр. 196; Н. Matsuo, M. Dole, J. Phys. Chem., 63, 837, 1959.
- Н. А. Шишаков, В. В. Андреева, Н. К. Андрушенко, Строение и механизм образования окисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1959.
- N. A. De Gruyne, Trans. J. Plastics, 27, 140, 1959; N. J. Tarkov, J. Appl. Polymer Sci., 4, 343, 1960.
- H. Matsuo, M. Dole, J. Phys. Chem., 63, 837, 1959.
- F. Bockhoff, E. Mc Donel, J. Butzler, Industr. and Engng. Chem., 50, 904, 1958.
- C. L. Weidner, G. J. Crockier, Rubber Chem. and Technol., 33, 1323, 1960.
- J. Bikerman, D. Marschall, J. Appl. Polymer Sci., 7, 103, 1963.
- М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский, Высокомолек. соед., 2, 110, 1960.
- А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Водский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
- A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
- А. Т. Санжаровский, Высокомолек. соед., 2, 1698, 1960.
- А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры. Изд. иностр. лит., 1960.

**EFFECT OF RADIATION ON POLYETHYLENE ADHESION
TO ALUMINIUM**

*Vict. I. Spitsyn, P. I. Zubov, V. Ya. Kabanov,
Z. P. Grozinskaya*

S u m m a r y

Irradiation of polyethylene coating on aluminium foil increases its adhesion by two times. If after irradiation the coating is heated to the melting the adhesion is rised by three times in comparison with the initial one. The important role on the adhesion curves at irradiation plays the kind of polyethylene and the air medium. Irradiation of polyethylene powder with following casting of the coating also brings about the adhesion enhancement but to the less extent than irradiation of the finished goods. The adhesion increase is explained by radiation-induced oxidation of polyethylene in the contact zone favouring carbonyl groups orientation in respect to the oxide film of aluminium. Besides this there is increased flexibility of the chains in radiation field facilitating the adhesive-substrate contacts. The adhesion decrease at further irradiation is related to the polyethylene crosslinking. The experimental results were confirmed by means of IR-, NMP spectra and by measuring the modules of the irradiated polyethylene.