

УДК 678.742:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ СУБСТРАТА
НА АДГЕЗИЮ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА *

М. М. Калнинъ, В. П. Карливан, Р. Р. Бражер

Ранее сообщалось [1—3], что адгезия наполненных минеральными наполнителями композиций полиэтилена к стали при непосредственном термическом образовании адгезионной связи значительно превышает адгезию ненаполненного полиэтилена; адгезия возрастает с увеличением степени наполнения вплоть до содержания 15—20% об. % наполнителя. В последующей работе [4] было показано, что изменения сдвиговых напряжений на поверхности раздела не могут в данном случае являться причиной увеличения адгезии, так как внутренние напряжения в покрытиях наполненного полиэтилена по стали возрастают с ростом содержания наполнителя.

Исходя из основных общих представлений о характере процесса образования адгезионной связи полимер — неполимерный субстрат, увеличение адгезии с ростом содержания наполнителя следует считать явлением аномальным: с ростом содержания наполнителя внутренние напряжения увеличиваются [4], снижается подвижность макромолекул полимера за счет их адсорбции на поверхности частиц наполнителя [5, 6]. Кроме того, с увеличением содержания наполнителя увеличивается модуль эластичности композиций [7], что приводит к уменьшению расслаивающего усилия при определении адгезии методом расслаивания [8]. Все перечисленные факторы должны отрицательно сказываться на прочности адгезионной связи системы наполненный полиэтилен — металл.

Наблюдаемое [1—4] увеличение адгезии с ростом степени наполнения, на наш взгляд, дает основание допустить влияние процессов, связанных с термическими и термоокислительными реакциями на поверхности раздела адгезив — субстрат, возможно активируемыми поверхностью частиц наполнителя и субстрата. Такого рода реакции могут вести к увеличению полярности макромолекул полиэтилена за счет образования кислородсодержащих групп [9] (карбонильных [10], карбоксильных, перекисных, гидроксильных [11]), что способствует увеличению адсорбционного взаимодействия между полимером и поверхностью металла [12—16], всегда покрытого полярной окисной пленкой [14, 17, 18]. Кислород, необходимый для протекания термоокислительных реакций, оказывается заключенным в порах и кратерах поверхности металла и в порах поверхности частиц наполнителя, неполностью смоченных полимером. Сопротивление воздуха, заключенного в порах субстрата, несомненно ухудшает условия увеличения контакта поверхности полимер — металл [19, 20].

* 1-е сообщение из серии «О специфичности адгезионного взаимодействия системы наполненный полимер — металл».

Общеизвестно, что термоокислительная деструкция полиолефинов — радикально-цепной процесс [9, 24—23]. Поэтому не исключена возможность протекания реакций переноса цепи с последующей рекомбинацией радикалов, в результате которых может возникать непосредственная ковалентная связь полимер — металл. Возможность ковалентного взаимодействия системы адгезив — субстрат допускается рядом авторов [12, 15, 24—26]. Предположения относительно возможности химического взаимодействия полиэтилен — металл при термическом образовании адгезионной связи методом порошковой наплавки (где влияние кислорода воздуха весьма велико) и при радиационном облучении также были высказаны в работах [27, 28]. Возникновение даже небольшого количества ковалентных связей, на порядок превышающих прочность адсорбционных, должно вести к значительному увеличению адгезионной прочности [24]. Известным подтверждением возможности возникновения адсорбционной или ковалентной связи полиэтилен — металл в результате свободно-радикальных реакций может явиться обнаруженное нами ранее значительное увеличение адгезии полиэтилена к стали при термическом образовании адгезионной связи в присутствии структурирующих агентов, действующих по свободно-радикальному механизму [29].

Исходя из высказанных соображений, адгезия наполненного полиэтилена и характер ее изменения с ростом степени наполнения должны в значительной мере зависеть от химической природы субстрата при близких условиях смачивания субстрата адгезивом.

В качестве субстратов нами был выбран ряд металлов (хром, сталь, медь, алюминий), а также стекло и силикат натрия. Условия смачивания адгезивом выбранных субстратов должны мало отличаться. Действительно, начальной стадией процесса образования адгезионной связи должно явиться смачивание адгезивом поверхности субстрата; ощущимые химические изменения должны иметь место уже после достижения определенного контакта-поверхностей. Следовательно, процесс смачивания полиэтиленом субстрата в данном случае будет обусловливаться в основном дисперсионным межмолекулярным взаимодействием [30]. Работа адгезии при адсорбционном взаимодействии, как известно, определяется косинусом угла смачивания ($\cos \theta$) [31]. Максимальные значения $\cos \theta$ соответствуют положительным значениям коэффициента растекания [31]. При дисперсионном взаимодействии значение коэффициента растекания определяется дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии субстрата [30]. Оказывается, что значения этих составляющих для выбранных нами субстратов близки и колеблются в пределах от 60 до 107 $\text{эр}/\text{см}^2$ [30, 32]. Задавшись значением поверхностной энергии расплава полиэтилена [31], нетрудно убедиться, что коэффициент растекания для всех выбранных субстратов будет иметь близкие положительные значения.

Экспериментальная часть

В качестве адгезива использовали нестабилизированный полиэтилен низкой плотности, в качестве наполнителей тальк, железный и медный порошки. Для определения адгезии к различным субстратам и прочности на разрыв применяли тальк со средним размером частиц 30—50 μm , что совпадало со средними размерами частиц порошков железа и меди; в случае определения влияния поверхностной обработки стали на адгезию применяли тальк с размерами частиц от 3—5 μm (80%) до 20 μm (20%).

Наполненные композиции готовили вальцеванием на лабораторных микровальцах при 140° в течение 10—12 мин., с последующим прессованием пленок при 125° в течение 3 мин. (давление смыкания прессформы 20 $\text{kГ}/\text{см}^2$). Образцы наполненного полиэтилена для определения прочности на разрыв готовили прессованием при 200° в течение 5 мин. при удельном давлении 200 $\text{kГ}/\text{см}^2$.

В качестве субстратов применяли металлическую фольгу: стальную 08КП (70 μm), медную (70 μm), алюминиевую (60 μm), стеклоткань и стеклянные пластинки. Стальную фольгу подвергали электрохимическому обезжириванию, как описано в работе [1]. Медную и алюминиевую фольгу обезжиривали электрохимическим методом в ще-

лочной ванне [33]. Стекло для увеличения шероховатости обрабатывали грубой паждачной бумагой, а затем промывали концентрированной серной кислотой.

Кроме этого, ряд образцов стальной фольги после электрохимического обезжиривания подвергали дополнительной поверхностной обработке: фосфатированию [33], сульфохромированию в смеси серной кислоты и бихромата натрия [34], окислению в термостате при различных температурах и пассивации при 60° в течение 20 сек. в ванне следующего состава: 5 г бихромата калия, 30 г фосфата натрия, 1 г эмульгатора ОП-7 и 1 л воды. Хромирование стальной фольги осуществляли в кислой ванне при 50–60° [33]. Блокирование поверхности стали силикатом натрия осуществляли погружением образцов фольги в 3%-ный водный раствор силиката натрия с последующей просушкой образцов.

Рельеф поверхности субстратов определяли снятием профилограмм с горизонтальным увеличением 1000 и вертикальным увеличением 20 000 на блочном профилографе — профилометре «Калибр-ВЭИ».

Образцы для определения адгезии методом расслаивания готовили как в работе [2]. Температура — 200°, продолжительность — 5 мин., давление смыкания формы — 20 кГ/см². Расслаивание образцов и обработку адгезиограмм осуществляли как в работе [2].

Прочность наполненных композиций на раздир определяли на образцах размерами 50×10 мм и толщиной 0,5 мм с продольным надрезом длиной 20 мм. Испытания образцов проводили на динамометре РМИ-5 с полной шкалой 5000 г (пена давления 20 г) при скорости раздира 50 мм/мин.

Обсуждение результатов

В табл. 1 показана зависимость адгезии наполненного полиэтилена к ряду субстратов от содержания наполнителя (талька).

Таблица 1

Изменение адгезии наполненного тальком полиэтилена к различным субстратам в зависимости от степени наполнения

(Результаты трех параллельных испытаний)

Субстрат	Усилие расслаивания, кГ/см				Субстрат	Усилие расслаивания, кГ/см				
	Содержание наполнителя, вес. ч.					Содержание наполнителя, вес. ч.				
	0	10	20	30		0	10	20	30	
Хром	0,38A	1,77C	2,07C	2,42K	Алюминий	0,27A	0,35A	0,40A	—	
Сталь *	0,22A	0,45A	0,55A	0,95A	Стекло	0,24A	0,10A	0,10A	0,08A	
Медь	0,50A	0,60A	0,75A	—	Стеклоткань	1,50A	1,30A	1,25A	1,20A	

* Несколько отличающиеся значения усилия расслаивания наполненного тальком полиэтилена к стали по сравнению с данными, полученными в работе [2] и табл. 2 настоящей работы, следует объяснить различием в гранулометрическом составе наполнителя. К — адгезионное разрушение, С — смешанное разрушение, K — когезионное разрушение.

Как видно из данных табл. 1, характер изменения адгезии к металлам с ростом содержания наполнителя принципиально отличается от характера изменения адгезии к стеклу. В случае металлов наблюдается увеличение адгезии. Сравнительно высокие значения адгезии к хромированной стальной поверхности можно объяснить не только активностью, а также известной пористостью хромового покрытия [33], что подтверждается профилограммой (рис. 1, кривая 2). В работе [35] достигнуты высокие значения прочности адгезионной связи при непосредственном термическом образовании адгезионной связи фторопласт — легированная сталь, причем авторами предполагается возможность возникновения ковалентной адгезионной связи.

В случае более инертного субстрата (стекло) адгезия снижается с повышением содержания наполнителя. Адгезия композиций полиэтилена к стеклу с необработанной абразивом поверхностью стекла и к поверхности стали, блокированной силикатом натрия, настолько низка, что расслаивание образцов происходит в процессе их подготовки к испытанию. Рельеф

поверхности при блокировании практически не меняется (см. кривые 1 и 5, рис. 1). Представленные данные показывают, что химическая природа изученных субстратов оказывает решающее влияние на характер изменения адгезии в зависимости от степени наполнения.

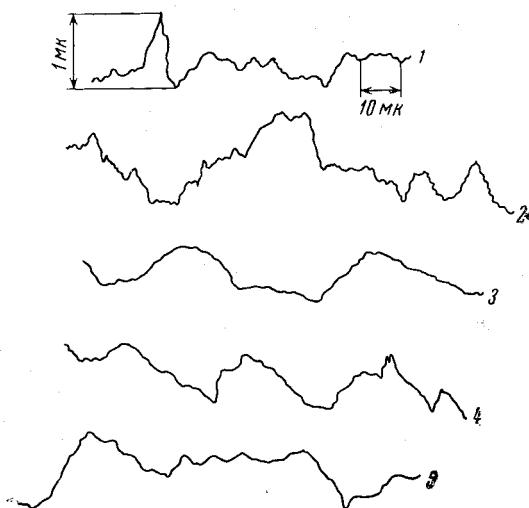


Рис. 1

Рис. 1. Профилограммы поверхностей ряда металлических субстратов:
1 — сталь; 2 — хромированная сталь; 3 — медь; 4 — алюминий; 5 — сталь, блокированная с поверхности силикатом натрия

Рис. 2. Зависимость прочности на разрыв ($\sigma_{разр}$) наполненных композиций полиэтилена от объемного содержания наполнителя:

1 — железный порошок; 2 — медный порошок; 3 — тальк (результаты пяти параллельных испытаний)

В работе [36] показано, что адгезия к монолитному субстрату коррелирует с прочностью на разрыв композиций, наполненных частицами этого субстрата. На рис. 2 показана зависимость прочности на разрыв наполненных тальком, железным и медным порошками композиций полиэтиле-

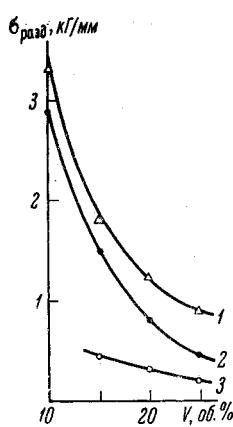


Рис. 2

Таблица 2
Зависимость адгезии наполненного и ненаполненного полиэтилена к стали от вида поверхностной обработки стали

(Результаты 12 параллельных испытаний) *

Вид поверхностной обработки	Усилие расслабивания полиэтилена, кГ/см	
	ненаполненного	наполненного тальком (15 об. %)
Необработанная поверхность	0,22A	2,30C
Пассивация	—	2,14C
Сульфохромирование	0,50A	2,38K
Фосфатирование	0,31A	2,06C
Окисление: 250°, 3 часа	—	1,70C
330°, 3 часа	0,03A	0,33A
400°, 3 часа	0,05A	0,87A

* Обозначения те же, что в табл. 1.

на в зависимости от содержания наполнителя. Из представленных данных видно, что прочность на разрыв наполненных металлическими наполнителями композиций в несколько раз больше, чем прочность компози-

ций, наполненных инертным наполнителем (тальком). Это можно объяснить более активным адгезионным взаимодействием полимера с частицами металла, чем с частицами наполнителя тальком. Полученные данные хорошо коррелируют с данными табл. 1.

Представлялось интересным выяснить влияние поверхностной обработки стали (после электрохимического обезжиривания) на адгезию наполненного полиэтилена (табл. 2).

Из данных табл. 2 трудно сделать определенный вывод о влиянии пасивации и фосфатирования на адгезию наполненного полиэтилена, так как в этих случаях наблюдается смешанное разрушение.

Сульфохромирование приводит к существенному увеличению адгезии как ненаполненного, так и наполненного полиэтилена. В последнем случае происходит переход характера разрушения от смешанного к когезионному. Это можно объяснить увеличением удельной активности и поверхности стали в процессе травления при сульфохромировании (рис. 3).

Изменение адгезии к стали в зависимости от температуры окисления можно объяснить аналогично данным, полученным в работе [37], в которой изучались зависимость адгезии высокополимеров к металлам (меди, цинку, алюминию) от толщины и плотности окисной пленки. Снижение адгезии, наблюдаемое в случае окисленных поверхностей стали, можно объяснить блокирующими действием сравнительно толстого и плотного слоя окисла. При увеличении температуры окисления наблюдается

Рис. 3. Профилограммы химически обработанных поверхностей стали:

1 — необработанная; 2 — сульфохромированная; 3—5 — окисленная при 250° (3), 330° (4) и 400° (5)

рост толщины слоя окисла и происходит образование ряда его модификаций; пористость окисного слоя сначала снижается, а затем увеличивается за счет образования сети трещин [38] (см. также кривые 3, 4, 5, рис. 4). Этим можно объяснить снижение, а затем увеличение адгезии с ростом температуры окисления. Резкое снижение адгезии к окисленным при 330 и 400° поверхностям стали можно также объяснить снижением когезионной прочности окисленной пленки (на поверхности адгезива после расщепления обнаруживались следы окисла металла). Существенное влияние химической обработки поверхности стали на адгезию наполненного полиэтилена отмечалось также и в работе [1].

Выводы

1. Изучено влияние химической природы субстрата на адгезию наполненного полиэтилена. Увеличение адгезии с ростом степени наполнения наблюдали лишь в случае использования металлов в качестве субстратов.

Для инертных субстратов (стекло) адгезия с ростом содержания наполнителя снижается.

2. Химическая обработка поверхности стали оказывает существенное влияние на адгезию наполненного полиэтилена.

3. Высказаны предположения относительно допустимости влияния на адгезию термических и термоокислительных процессов, протекающих в зоне поверхности раздела.

Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию

24 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Е. Я. Бабре, И. Г. Шкестере, Механика полимеров, 1966, № 2, 245.
2. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере, Модификация полимерных материалов, Уч. записки Рижского политехн. ин-та, изд-во «Зинатне», 27, 53, 1967.
3. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Тр. I Всесоюзной конференции по kleям и склеиванию, Таллин, 1966, стр. 285.
4. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Ч. М. Микашевич, Модификация полимерных материалов, Уч. записки Рижского политехн. ин-та, изд-во «Зинатне», 27, 149, 1967.
5. С. С. Вуюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960, стр. 170.
6. H. Grinsfelder, Adhesion and Adhesives, Fundamental and Practice, London, Wiley, 1954, p. 29.
7. W. F. Furter, Canad. J. Chem. Engng, 42, 77, 1964.
8. S. Yurenka, Sympos., Adhesives Struct. and Applyis, 1962, 15.
9. Сб. Старение и стабилизация полимеров, Изд-во «Наука», 1965, стр. 94 и 100.
10. A. Basoni, Materie Plast., 19, 361, 1963.
11. F. Grafmuller, E. Husemann, Makromolek. Chem., 40, 161, 172, 1960.
12. C. Kemball, Adhesion and Adhesives, Fundamental and Practice, London, Wiley, 1954, p. 9.
13. S. J. Czyzak, ibid, p. 16.
14. A. Matting, K. Ulmer, VDI-Zeitschrift, 105, 1333, 1963.
15. F. Bockhoff, E. Mc. Donel, I. Rutzler, Industr. and Engng Chem., 50, 904, 1958.
16. C. L. Weidner, G. J. Crocker, Rubber. Chem. and Technol., 33, 1323, 1960.
17. G. W. Rowe, Adhesion and Adhesives, Fundamental and Practice, London, Wiley, 1954, p. 165.
18. А. С. Ахматов, Молекулярная физика граничного трения, Изд-во физ.-мат. лит., 1963, стр. 34.
19. Н. І. Tagkov, J. Appl. Polymer Sci., 4, 343, 1960.
20. В. М. Хрулев, Механика полимеров, 1965, № 6, 103.
21. С. К. Наувод, Polythene, London — New York, 1960, p. 131.
22. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Изд-во хим. лит., 1963, стр. 89.
23. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 176.
24. J. E. Rutzler, Adhesives Age, 2, 39, 1959; 7, 28, 1959.
25. W. C. Wake, Trans. and Proceed., IRI, 35, 143, 1959; Химия и технология полимеров, 1960, № 2, 137.
26. R. B. Dean, Offic. Digest, 36, 664, 1964.
27. А. Т. Санжаровский, М. С. Дыльков, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 6, 17.
28. В. И. Спицын, П. И. Зубов, В. Я. Кабанов, З. П. Грозинская, Высокомолек. соед., 8, 604, 1966.
29. М. М. Калнинь, А. Д. Озола, Изв. АН ЛатССР, серия химич., 1965, № 2, 237.
30. F. M. Fowkes, Industr. and Engng Chem., 56, 40, 1964.
31. W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 55, 19, 1963.
32. D. A. Olsen, A. J. Ostergaas, J. Phys. Chem., 68, 2730, 1964.
33. Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян, А. Я. Дриеберг, А. А. Тарасенко, И. И. Хайи, Справочник по защитно-декоративным покрытиям. Машиз, Л., 1951, стр. 122 и 166.
34. H. Shonhorn, D. H. Sharpe, J. Polymer Sci., A3, 3087, 1965.
35. А. Я. Королев, В. И. Бек, Н. А. Гришин, Высокомолек. соед., 4, 1411, 1962.
36. В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, С. Н. Елисеева, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 7, 1504, 1965.

37. Ю. И. Маркин, В. М. Горчакова, В. Е. Гуль, С. С. Вуюцкий, Изв. Высшей школы, Сер. хим. и химич. техн., 1962, № 5, 808.
38. П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков, Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 23 и 25.

**EFFECT OF CHEMICAL NATURE OF SUBSTRATE
ON ADHESION OF FILLED POLYETHYLENE**

M. M. Kalnyn, V. P. Karlivan, R. R. Brakere

S u m m a r y

The effect of substrate chemical nature on adhesion of filled polyethylene has been studied. The increase of adhesion is observed only in the case of metals. In case of inert substrates (glass) adhesion is decreased with filler content. Chemical treatment of steel surface greatly effects the adhesion of filled polyethylene. Possible effects of thermo- and thermooxidation processes on the interphase on the adhesion have been considered.