

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 678.742:678.01:53

## АДГЕЗИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ НАПОЛНЕННЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ \*

*M. M. Калнинъ, B. P. Карливан, P. P. Бракер, E. O. Метнице*

В предыдущих работах нами было показано [1—4], что наполнение полиэтилена минеральными наполнителями способствует росту прочности адгезионной связи системы полиэтилен — металл. Увеличение адгезии с ростом степени наполнения, несмотря на одновременное увеличение внутренних напряжений [3], наблюдалось только в случае использования в качестве субстратов металлов [4].

Для выяснения характера образования адгезионной связи наполненный полиэтилен — сталь интересно определить влияние степени наполнения на растекание адгезива по поверхности металла. Несмотря на ограниченную применимость чисто термодинамической трактовки адгезии для системы полимерный адгезив — твердый субстрат [5],казалось возможным по временным зависимостям краевого угла смачивания поверхности стали наполненными композициями (в условиях, аналогичных условиям образования адгезионной связи) определять характер изменения площади контакта адгезив — субстрат.

**Методика.** Наполненные композиции полиэтилена готовили смешением на вальцах нестабилизированного полиэтилена низкой плотности (П-2010-В) с наполнителями (тальк, каолин) как в работе [4].

Для определения угла смачивания применяли видоизмененный метод, описанный в работах [6, 7]. Из наполненных композиций в специальной прессформе готовили образцы в виде цилиндров диаметром 1,5 мм и высотой 1 мм. Образцы помещали в термостат, снабженный терморегулятором и смотровым окном, на поверхность стали, предварительно подвергнутой электрохимическому обезжириванию [1]. При помощи микроскопа МИР-1М периодически измеряли диаметр и высоту капли расплава, по значениям которых рассчитывали угол  $\theta$ . Первое измерение производили после полного расплавления образца.

Адгезию композиций полиэтилена к стали определяли методом расслайвания [2]. Образование адгезионной связи осуществляли при той же температуре, что и измерение угла смачивания ( $200^\circ$ ) и давлении, фиксирующем плоскопараллельное расположение слоев субстрата и адгезива.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Сравнение значений поверхностных энергий полиэтилена (смачивающего агента) и металла (субстрата) [8, 9] показывает, что расплав полиэтилена должен неограниченно смачивать поверхность металла. Экспериментально установлено [7], что угол смачивания полиэтиленом поверхности алюминия равен нулю. С увеличением температуры расплава время, необходимое для установления равновесного угла смачивания, уменьшается [7], так как скорость растекания зависит от вязкости расплава [8].

\* 2-е сообщение из цикла «О специфичности адгезионного взаимодействия системы: наполненный полиэтилен — металл».

На рис. 1, а (кривая 1) показана полученная нами зависимость угла смачивания  $\theta$  полиэтиленом стали от времени при  $200^\circ$ . Как видно, значение  $\theta$  через некоторый промежуток времени достигает определенной предельной величины не равной нулю, после чего не изменяется во времени. Это явление следует объяснить влиянием термических и термоокислительных процессов, протекающих в поверхностных слоях и в объеме капли расплава полимера I, ведущих к образованию спиральных структур и появлению полярных кислородсодержащих групп [10]. Совокупность этих процессов должна вести к утрате текучести, композиции\*. Следовательно,

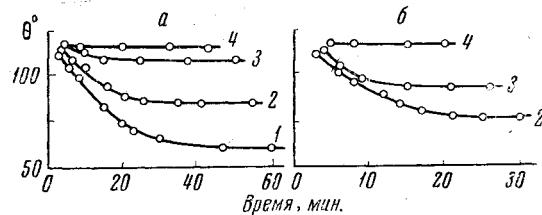


Рис. 1. Временная зависимость неравновесного угла смачивания  $\theta$  наполненными каолином (а) и тальком (б) композициями полипропилена поверхности стали (при  $200^\circ$  в среде воздуха):

1 — ненаполненный полипропилен; 2 — 5%; 3 — 15%; 4 — 25 об.% наполнителя

определение угла смачивания полипропиленом металла в атмосфере воздуха не дает представления об истинном равновесном значении угла смачивания.

Тем не менее, нам представлялось возможным использовать временную зависимость значений неравновесного угла смачивания поверхности стали композициями полипропилена (определенную в атмосфере воздуха) в качестве косвенного критерия, свидетельствующего об увеличении площади контакта адгезив — субстрат. Действительно, заполнение адгезивом пор и неровностей субстрата является временным процессом, зависящим от вязкости адгезива [11], так же как и изменение угла смачивания [8]. Адгезив, заполняющий поры субстрата, находится в контакте с воздухом, имеющимся в заполняемых адгезивом порах и неровностях субстрата [12]; в контакте с воздухом находится также и капля расплава полимера при определении угла смачивания. Если процесс образования адгезионной связи сопровождается структурированием адгезива, то при небольшом давлении через определенный промежуток времени увеличение площади контакта адгезив — субстрат, так же как уменьшение  $\theta$ , должно прекратиться из-за снижения текучести адгезива. Следовательно, если вести процесс образования адгезионной связи и определения угла смачивания в одинаковых условиях, то время, необходимое для достижения предельного неравновесного значения  $\theta$ , должно соответствовать времени достижения предельной для данных условий площади контакта адгезив — субстрат.

На рис. 1, а и 1, б показана временная зависимость угла  $\theta$  для наполненных каолином и тальком композиций полипропилена. Полученные данные показывают, что значение  $\theta$  для всех композиций с различным содержанием наполнителя сначала снижается, а затем, достигнув определенной величины, остается постоянным. По кривым рис. 1 можно установить предельное (минимальное) значение  $\theta$  для каждой композиции —  $\theta_{\min}$  и время необходимое для его достижения —  $t_{\text{cm}}$ . На рис. 2 показаны зависимости  $\theta_{\min}$  и  $t_{\text{cm}}$  от степени наполнения. Из рис. 2 видно, что  $\theta_{\min}$  увеличивается, а  $t_{\text{cm}}$  снижается с ростом содержания наполнителя. Увеличение  $\theta_{\min}$  и снижение скорости уменьшения  $\theta$  (рис. 1) свидетельст-

\* В описываемых в работе [8] экспериментах применяли либо стабилизированный полипропилен, либо использовали инертную атмосферу.

вует о снижении способности композиций полиэтилена растекаться с ростом содержания наполнителя, что может лишь отрицательно влиять на адгезию этих композиций к стали. Следовательно, изменение способности растекаться не может быть причиной увеличения адгезии с ростом степени наполнения, наблюдавшегося в работах [1—4]. Снижение значений  $\tau_{\text{см}}$  с ростом степени наполнения следует объяснить интенсификацией термоокислительных процессов в объеме образца. Введение в полиэтилен стабилизирующих добавок приводит к резкому уменьшению  $\theta_{\text{мин}}$  и увеличению  $\tau_{\text{см}}$  (рис. 3).

Если предположить, что увеличение прочности адгезионной связи полиэтилен — металл во времени происходит лишь за счет увеличения площади непосредственного контакта адгезив — субстрат, то, исходя из высказанных выше соображений, время, необходимое для достижения максимального для данных условий образования адгезионной связи значения адгезии, должно быть равным  $\tau_{\text{см}}$ . Временная зависимость наполненных тальком композиций полиэтилена к стали показана на рис. 4.

Как видно из представленных данных, адгезия для всех степеней наполнения возрастает с увеличением продолжительности выдержки. Некоторое снижение усилия расслаивания после достижения предельного значения, особенно ярко выраженное в случае

Рис. 2. Зависимость  $\theta_{\text{мин}}$ ,  $\tau_{\text{см}}$  и  $\tau_{\text{ад}}$  от степени наполнения:

1, 2 —  $\theta_{\text{мин}}$ ; 3, 4 —  $\tau_{\text{см}}$ ; 5 —  $\tau_{\text{ад}}$

1, 3, 5 — тальк; 2, 4 — каолин

для всех степеней наполнения возрастает с увеличением продолжительности выдержки. Некоторое снижение усилия расслаивания после достижения предельного значения, особенно ярко выраженное в случае

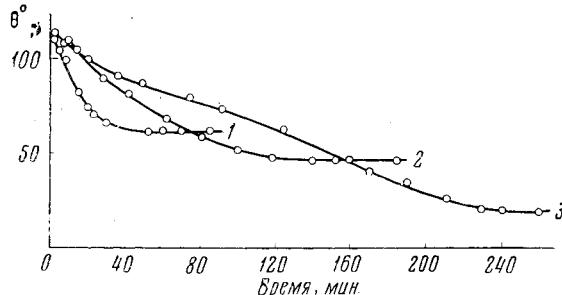


Рис. 3. Временная зависимость неравновесного угла смачивания  $\theta$  стабилизированными композициями полиэтилена поверхности стали (при  $200^{\circ}$  в среде воздуха)

1 — немодифицированный полиэтилен, 2 — 5% фенольформальдегидной смолы, 3 — 5% фенольформальдегидной смолы

композиций с повышенным содержанием наполнителя, объяснимо влиянием термоокислительных процессов, ведущих к снижению когезионной прочности адгезива. В этих случаях наблюдался смешанный или когезионный характер разрушения, что не позволяет установить истинную величину прочности адгезионной связи, но дает возможность заключить, что время, необходимое для достижения предельной адгезионной прочности  $\tau_{\text{ад}}$ , может быть лишь несколько больше значения, устанавливаемого по кривым рис. 4. Сравнение зависимостей  $\tau_{\text{см}}$  и  $\tau_{\text{ад}}$  от степени наполнения (рис. 2, кривые 3 и 5) показывает, что значения  $\tau_{\text{ад}}$  существенно превышают соответствующие значения  $\tau_{\text{см}}$ . Это можно объяснить влиянием термоокислительных процессов, протекающих на поверхности раздела адгезив — субстрат после достижения предельной поверхности контакта, соответствующей данным условиям и ведущих к образованию полярных

групп, способствующих возникновению прочной адсорбционной связи или даже возникновению непосредственно химической связи полиэтилен — металл.

В работе [13] также было показано несовпадение временных зависимостей площади фактического контакта, определяемой оптическим методом, и прочности адгезионной связи для системы каучук СКН-40 — сажа, связанной поливиниловым спиртом. Авторы объясняют это явление процессами микрореологии и поверхностной диффузии адгезива, продолжающимися и после достижения равновесной площади контакта и способст-

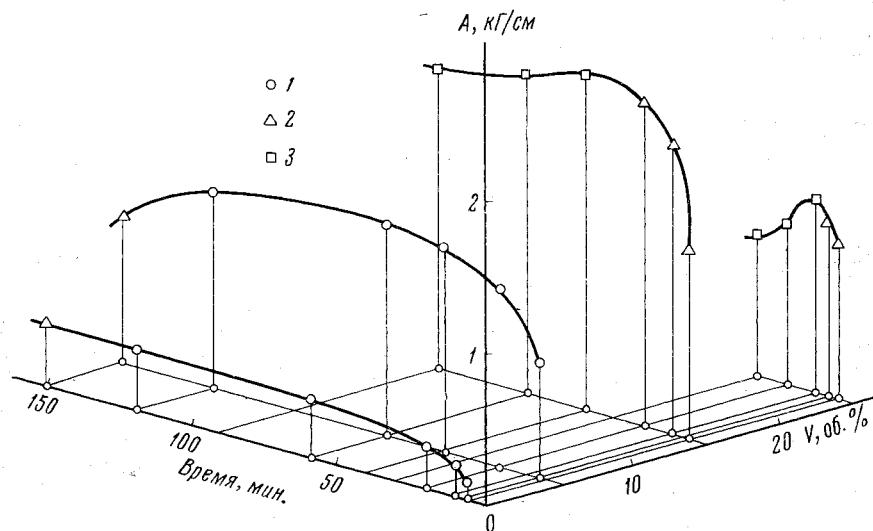


Рис. 4. Временная зависимость адгезии  $A$  (на расслаивание) наполненных тальком композиций полиэтилена к стали при разных содержаниях наполнителя  $V$ , об. % (при  $200^\circ$  в среде воздуха):

1 — адгезионный; 2 — смешанный; 3 — когезионный характер разрушения

вующими установлению адсорбционной связи адгезив — субстрат. Для исследуемой нами системы влияние поверхностной диффузии, на наш взгляд, должно быть незначительным, так как структурирование адгезива в процессе образования адгезионной связи существенно снижает его текучесть.

С увеличением степени наполнения  $\tau_{ad}$  снижается, что можно объяснить интенсификацией термоокислительных процессов. Если бы значения  $\tau_{ad}$  определялись лишь процессами поверхностной диффузии, то  $\tau_{ad}$  должно было бы увеличиваться с ростом содержания наполнителя (начальная текучесть композиций снижается с ростом степени наполнения).

Соображения относительно возможности влияния термических и термоокислительных процессов на адгезию наполненного полиэтилена были высказаны также в предыдущей работе [4], рассматривавшей влияние на адгезию химической природы субстрата.

### Выходы

- Сравнением временных зависимостей значений неравновесного угла смачивания  $\theta$  наполненными композициями полиэтилена поверхности стали и временных зависимостей адгезии этих композиций к стали, определенных в одинаковых условиях, показано, что время достижения максимальных значений адгезии превышает время, необходимое для достижения максимального контакта поверхности адгезив — субстрат. Это дает возможность предположить, что рост прочности адгезионной связи после достижения предельного контакта происходит благодаря термическим и термоокис-

лительным процессам, имеющим место на поверхности раздела адгезив — субстрат.

2. Показано, что значения неравновесного угла смачивания  $\theta$  наполненными композициями поверхности стали при  $200^\circ$  через определенный промежуток времени  $\tau_{\text{см}}$  достигает предельной величины  $\theta_{\min}$ . Величина  $\theta_{\min}$  увеличивается, а скорость уменьшения  $\theta$  во времени уменьшается с ростом степени наполнения, что свидетельствует о снижении способности композиций растекаться. Увеличение значений  $\theta_{\min}$  и снижение  $\tau_{\text{см}}$  с ростом содержания наполнителя объяснимо интенсификацией термоокислительных процессов в объеме композиции. Стабилизирующие добавки приводят к резкому увеличению  $\tau_{\text{см}}$  и снижению  $\theta_{\min}$ . Следовательно, изменения условий растекания в данном случае не могут являться причиной увеличения адгезии наполненного полиэтилена к металлам.

Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию  
10 I 1967

#### 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, Сб. Модификация и наполнение полимерных материалов и покрытий на их основе. Рига, Эзнатне, 1967.
3. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Ч. М. Миклашевич, там же, 1967 г.
4. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере, Высокомолек. соед., А9, 2478, 1967.
5. С. С. Вуюцкий, Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 27, 624, 1965.
6. J. S. Williams, J. W. Nielsen, J. Amer. Ceramic Soc., 42, 229, 1959.
7. H. Schonhorn, J. Polymer Sci., A1, 2343, 3527, 1963.
8. W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 55, 12, 1963.
9. F. M. Fowkes, Industr. and Engng Chem., 56, 40, 1964.
10. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 98.
11. K. Kamamaru, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 192, 51, 1963.
12. H. J. Tagkov, J. Appl. Polymer Sci., 4, 343, 1960.
13. Н. С. Корневская, В. В. Лаврентьев, С. М. Ягнятинский, В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 8, 1247, 1966.

---

#### ADHESION AND WEFTING OF STEEL SURFACE WITH FILLED COMPOSITIONS OF POLYETHYLENE

*M. M. Kalnyn', V. P. Karlivan, R. R. Brakere,  
E. O. Metnietse*

#### Summary

Comparison of time dependences of nonequilibrium angle of wefting  $\theta$  of filled polyethylene compositions to steel surface with time dependences of adhesion shows that the time of maximum adhesion exceeds the time of maximum contact of adhesive — substrate. The growth of adhesion after approaching limit contact occurs due to thermo- and thermooxidation processes on the boundary adhesive — substrate. At  $200^\circ\text{C}$  the limit value of  $\theta$  ( $\theta_{\min}$ ) is approached in certain time  $\tau_{\text{weft}}$ .  $\theta_{\min}$  is increased and the rate of  $\theta$  decrease diminishes with growth of filling degree which indicates lower ability to spread. These facts are related to more intense thermooxidation processes in the volume of the composition. Stabilizers bring sharp increase of  $\tau_{\text{weft}}$  and decrease of  $\theta_{\min}$ . Thus change of spreading conditions cannot be the reason of increase of adhesion of filled polyethylene to metals.