

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 10

УДК 678.742:678.01:53

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОБРАЗОВАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ ПОЛИЭТИЛЕН — ЖЕЛЕЗО

М. М. Калминь, В. П. Карливан

Высокие значения адгезии ряда эластомеров [1—3], наполненного полистиленом [4—8], а также полистиленом в присутствии гидроперекиси изопропилбензола [9] к металлам предлагалось объяснить каталитическим действием поверхности металла на термоокисление адгезива в процессе образования адгезионной связи. Возникающие при термоокислении полярные функциональные группы могут способствовать усилению адсорбционного адгезионного взаимодействия. О каталитическом влиянии соединений металлов переходной валентности на термоокисление полиолефинов сообщалось в работах [10, 11]. Определенное влияние на термоокисление полиолефинов, на наш взгляд, может оказывать поверхность минеральных наполнителей. Из электронной теории гетерогенного катализа известно, что в определенных условиях (нагрев, измельчение) на поверхности любого ионного кристалла могут возникать активные центры ионно-радикального типа [12, 13].

Исходя из вышеизложенного, представлялось интересным исследовать процесс возникновения адгезионной связи полистилен (ПЭ) — металл (сталь) и ПЭ — наполнитель (тальк) термогравиметрическим методом. Выбор объектов исследования определялся, исходя из предположения о том, что по отношению к ускорению термоокисления ПЭ на поверхности раздела железо должно явиться активным субстратом, а тальк — малоактивным.

Экспериментальная часть

Поскольку представляло интерес исследование именно поверхностного взаимодействия полимер — твердый субстрат в присутствии кислорода воздуха, то все компоненты системы применяли в виде порошков, обеспечивающих большую удельную площадь контакта. В качестве адгезива применяли порошкообразный нестабилизированный ПЭ низкой плотности П2010-В, полученный переосаждением из раствора в ксиоле. В качестве субстрата использованы железо (эквивалентный радиус частиц 10 мк, степень полидисперсности, т. е. отношение минимального радиуса частиц к максимальному, — 0,2) и тальк (эквивалентный радиус частиц — 6 мк, степень полидисперсности — 0,11).

Термогравиметрический анализ проводился на дериватографе системы Ф. Паулик — И. Пауллик — Л. Эрден в платиновом тигле специальной конструкции, позволяющем вводить термоэлемент в среднюю часть исследуемого образца, не касаясь самого образца. В качестве эталонного вещества применяли окись алюминия. Анализ проводили в диапазоне температур 20—300° со скоростью нагрева 6 град/мин.

Период индукции термоокисления ПЭ в присутствии железа, т. е. время начала заметной сорбции образцом кислорода, определяли по известной методике [14] при температуре 150° и начальном давлении кислорода 250 мм рт. ст.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана термограмма и изменение веса ненаполненного ПЭ. На термограмме отчетливо видны два пика — эндотермический, имеющий максимум при 125° , соответствующий температуре плавления кристаллической фазы ПЭ, и экзотермический пик, соответствующий тепловому эффекту термоокисления ПЭ [15, 16], который достигает максимума при 247° ; начало пика окисления соответствует 185° .

По кривой изменения веса образца в зависимости от температуры видно, что при 185° начинается увеличение веса образца, что связано с присоединением кислорода воздуха. При 219° начинается монотонное уменьшение веса образца, связанное с преобладанием реакций деструкции с выделением летучих продуктов.

Из термограмм системы ПЭ — тальк (рис. 2) видно, что с ростом содержания талька в системе высота пика окисления увеличивается. Это объясняется ростом площади поверхности контакта и увеличением содержания кислорода воздуха на

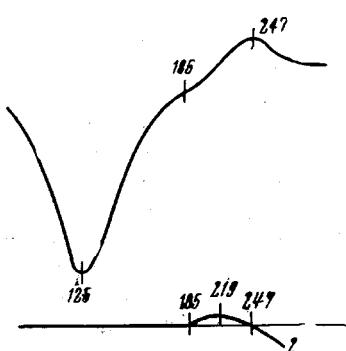


Рис. 1. Термограмма (1) и кривая изменения веса ненаполненного ПЭ (2) в зависимости от температуры (цифры на кривых)

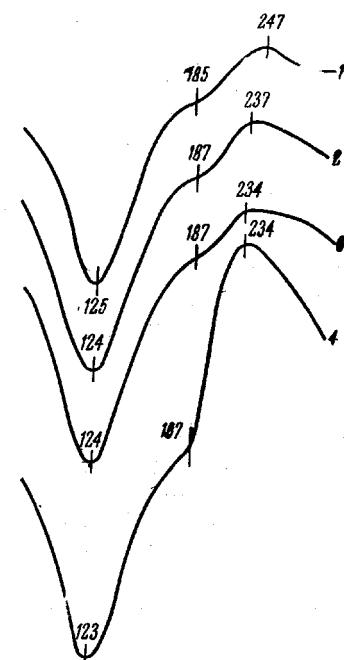


Рис. 2. Термограммы системы ПЭ — тальк:
1 — ПЭ; 2 — 5%; 3 — 10%; 4 — 15% об. % талька. Цифры на кривых — температура

поверхности раздела и связанным с этим увеличением суммарного теплового эффекта реакций термоокисления. Положение пика окисления весьма незначительно смещается в сторону более низких температур, что можно объяснить незначительным катализитическим влиянием поверхности талька на процесс термоокисления ПЭ. Изменения веса образцов системы ПЭ — тальк (рис. 3) также свидетельствуют об участии в реакциях термоокисления все большего количества кислорода воздуха, увеличивающегося с ростом содержания наполнителя: высота пика увеличения веса и скорость изменения веса образца возрастают.

Иной характер имеют термограммы для системы ПЭ — железо (рис. 4). Кривая для чистого железа имеет характерный перегиб при 135° , что соответствует началу экзотермического окисления железа. Некоторое отклонение кривой 1 (рис. 4) от прямой, проведенной горизонтально до точки перегиба (135°), и незначительное смещение пика плавления на кривых 3—6 в сторону низких температур следует объяснить различиями в значениях коэффициентов термодиффузии теплопроводности железа и эталонного вещества. Этот коэффициент является функцией теплопровод-

ности, теплоемкости и плотности материала [17], значения которых существенно отличаются для железа и окиси алюминия.

Как видно из рис. 4, высота пика окисления ПЭ резко увеличивается с ростом содержания железа в системе. Положение максимума пика окисления смещается в сторону низких температур, что свидетельствует об активирующем действии поверхности частиц железа на термоокисление ПЭ.

Представляло интерес сравнить кривые 3 и 4. В обоих случаях в системе содержится одинаковое количество железа — 5 об. %. Кривая 3 со-

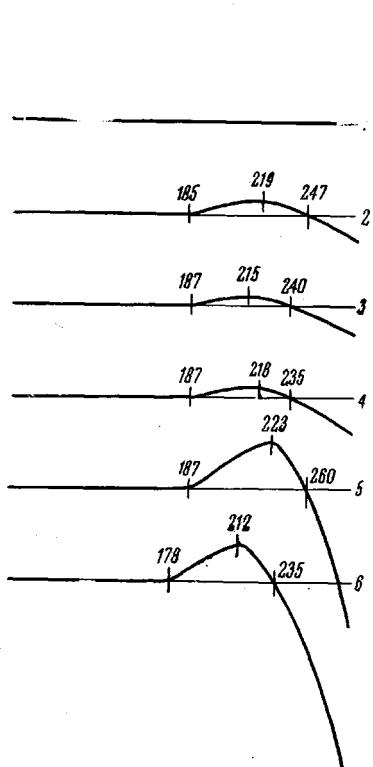


Рис. 3. Кривые изменения веса системы ПЭ — тальк в зависимости от температуры (цифры на кривых):

1 — тальк; 2 — ПЭ; 3 — 5; 4 — 10;
5 — 15; 6 — 50% талька

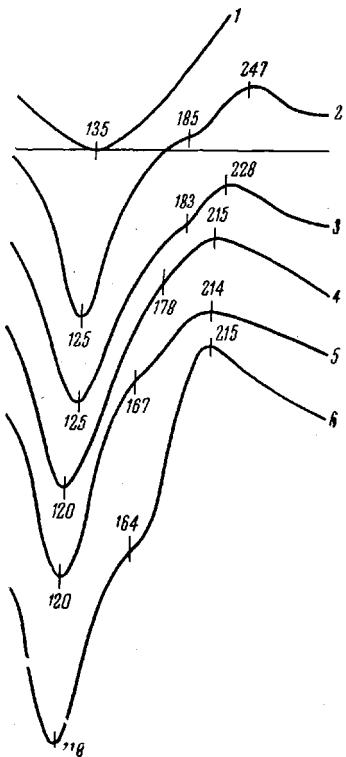


Рис. 4. Термограммы системы ПЭ — железо:

1 — железо; 2 — ПЭ, 3, 4 — 5; 5 — 15; 6 — 50% железа. Цифры на кривых — температура

ответствует системе, полученной смешением порошков ПЭ и железа и уплотненной непосредственно в тигле. Кривая 4 соответствует системе, полученной вальцеванием с последующим прессованием таблетки. В последнем случае достигается более тесный контакт поверхностей, тем не менее снижения высоты пика окисления не наблюдается. Следовательно, даже в системе, полученной вальцеванием, достаточно кислорода воздуха для протекания процессов поверхностного окисления. Следует также отметить, что для вальцованной композиции наблюдается более четкое смещение пика окисления в сторону низких температур. Это можно объяснить большим активирующим влиянием поверхности железа, находящимся в более тесном контакте с полимером.

Об активации термоокислительных процессов с ростом содержания железа в системе свидетельствует также и характер кривых изменения веса (рис. 5). Высота пика увеличения веса растет, температура начала увеличения веса снижается. Наблюдается расширение температурной области

ника, что свидетельствует о преобладании процессов присоединения кислорода воздуха.

Активирующее влияние железа на термоокисление ПЭ подтверждается значениями периода индукции, определенного в среде кислорода при температуре 150°.

Содержание железа, об. %	0	5	10	25
Период индукции, мин.	158	149	108	59

Как видно, с ростом содержания железа период индукции термоокисления ПЭ существенно снижается.

На рис. 6 показаны термограммы систем ПЭ — тальк и ПЭ — железо, снятые двукратно для одного и того же образца. После снятия первой

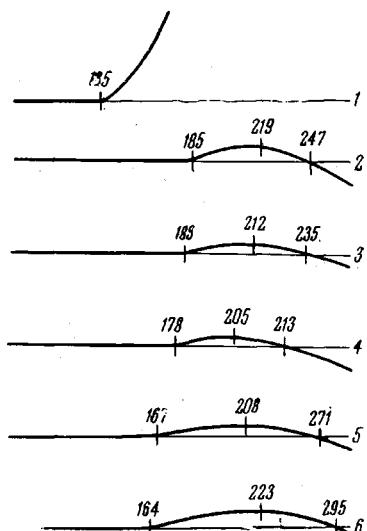


Рис. 5. Кривые изменения веса системы ПЭ — железо в зависимости от температуры (цифры на кривых):

1 — железо; 2 — ПЭ; 3, 4 — 5, 5 — 15; 6 — 25 об.% железа

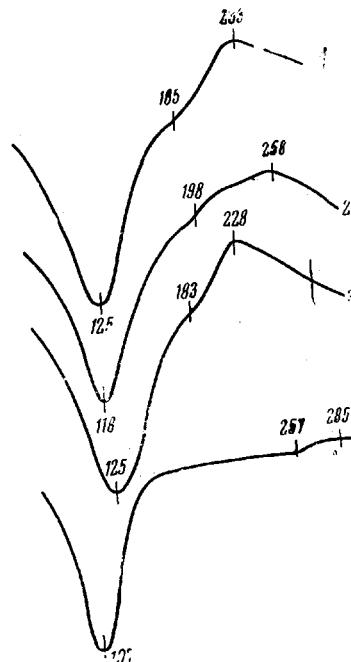


Рис. 6. Термограммы системы ПЭ — тальк (1, 2) и ПЭ — железо (3, 4) (5 об.%); 1, 3 — первичные, 2, 4 — вторичные термограммы. Цифры на кривых — температура

термограммы образец охлаждали в дериватографе и вторично снимали термограмму. Первичная термограмма в таком случае характеризует тепловые эффекты при термическом образовании адгезионной связи между частицами субстрата и полимером, вторичная термограмма характеризует поведение системы, адгезионная связь в которой уже возникла.

Первичная и вторичная термограммы для системы ПЭ — тальк мало отличаются. Наблюдается некоторое смещение пика плавления в область низких, а пика окисления — в область более высоких температур, что свидетельствует о незначительном влиянии поверхности частиц талька на термоокисление при адгезионном взаимодействии системы.

В случае системы ПЭ — железо наблюдается значительное смещение пика плавления в область низких температур. Объяснить это явление снижением степени кристалличности и уменьшением совершенства кристаллических структур в результате влияния частиц железа на процесс кристаллизации вряд ли возможно. Показано [18], например, что напол-

нители не оказывают влияния на значение температуры плавления ПЭ. Уменьшение высоты пика плавления вторичной термограммы по сравнению с первичной можно объяснить уменьшением степени кристалличности в результате появления в макромолекулах кислородсодержащих полярных групп [19]. Но влиянием лишь полярных групп, возникающих в процессе термоокисления, трудно объяснить столь значительное смещение пика. Наблюдаемое в случае системы ПЭ — железо уменьшение пика плавления и одновременное уменьшение температуры плавления следует объяснить, вероятно, не только влиянием полярных групп, но и весьма прочным адсорбционным или хемосорбционным взаимодействием макромолекул с поверхностью частиц металла. В результате такого взаимодействия макромолекулы оказываются фиксированными на частицах металла, что ведет к снижению как степени кристалличности, так и степени совершенства кристаллических структур. Снижение температур плавления с ростом степени спшивания ПЭ показано в работе [20].

На весьма прочное взаимодействие на поверхности раздела ПЭ — железо указывает также резкое смещение пика окисления в сторону более высоких температур, т. е. увеличение температуры деструкции системы. В работе [21] показан значительный рост температуры деструкции полистирола, полученного совместной полимеризацией с высокодисперсными марганцем и висмутом. В этом случае авторами предполагается возникновение своеобразного металлонаполимера в результате хемосорбции растущих макрорадикалов полимера.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность О. С. Максимовой за ценные указания по проведению термогравиметрического анализа.

Выводы

1. На основании данных термогравиметрического исследования взаимодействия систем полиэтилен (ПЭ) — тальк и ПЭ — железо показано, что поверхность частиц железа активизирует термоокисление полиэтилена.

2. Термическое поведение системы ПЭ — железо, адгезионная связь в которой уже возникла, свидетельствует о прочном адсорбционном или хемосорбционном взаимодействии полимер — металл.

Рижский политехнический
институт

Поступила в редакцию
2 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Воюцкий, Ю. И. Маркин, Высокомолек. соед., 4, 926, 1962.
2. Ю. И. Маркин, С. С. Воюцкий, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 23.
3. С. С. Воюцкий, Ю. И. Маркин, В. М. Горчакова, В. Е. Гуль, Ж. физ. химии, 37, 2027, 1963.
4. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Е. Я. Бабре, И. Г. Шкестере, Механика полимеров, 1966, 245.
5. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Труды 1 Всесоюзной конференции по kleям и технологиям склеивания, Таллин, 1966, стр. 285.
6. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере, Высокомолек. соед., A9, 2178, 1968.
7. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере, Н. О. Метнице, Высокомолек. соед. A9, 2676, 1968.
8. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере, Модификация полимерных материалов, Уч. записки РПИ, 27, 53, 1967.
9. М. М. Калинин, А. Д. Озола, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1965, 237.
10. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 246, 1960.
11. R. H. Hansen, W. M. Martin, T. D. Benedict, Mod. Plast. 42, 137, 1965.
12. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 79, 1965.
13. С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 110, 1965.
14. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

15. S. Igarashi, H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 176, 1964.
16. S. Igarashi, I. Mita, H. Kambe, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1455, 1964.
17. I. I. Milane, Plastics, 28, 101, 1963.
18. В. П. Соломко, И. А. Усков, Сб. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов, изд-во «Наукова думка», 1965, стр. 77.
19. S. Igarashi, O. Yamamoto, H. Kambe, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 199, 97, 1964.
20. W. Ganz, H. G. Kilian, F. H. Müller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 206, 33, 1965.
21. Э. М. Натансон, Ю. И. Химченко, Н. Е. Харитинич, З. Р. Ульберг, Пласт. массы, 1964, № 10, 3.

THERMOGRAVIMETRIC STUDYING OF ADHESION JOINT FORMATION BETWEEN POLYETHYLENE AND IRON

M. M. Kalnyn', V. P. Karlivan

Summary

Basing on thermogravimetric studying of systems polyethylene-talc and polyethylene-iron activation of polyethylene thermooxidation with iron has been discovered. Thermal behavior of the system polyethylene-iron with already formed adhesion joint proves strong adsorption or chemosorption interaction between polymer and metal.
