

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 11

УДК 678.01:53:678.742

СТОЙКОСТЬ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ НАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН — СТАЛЬ

М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер

Предыдущими работами показано [1, 2], что прочность адгезионной связи наполненный полиэтилен — металл достигает высоких значений при значительном содержании наполнителей. Результаты определения зависимости адгезии наполненного полиэтилена от химической природы субстрата [3], изучение растекания наполненного адгезива [4], а также результаты термогравиметрического исследования процесса образования адгезионной связи полиэтилен — железо [5] свидетельствуют о том, что прочность адгезионной связи обусловливается термоокислительными процессами, катализируемыми поверхностью металла. В результате этого происходит рост полярности поверхностных слоев адгезива, что ведет к упрочнению адсорбционного взаимодействия. Часть сорбционного взаимодействия, на наш взгляд, может завершиться возникновением химической связи адгезив — металл.

Исходя из изложенного выше, представлялось интересным определить стойкость адгезионной связи наполненный полиэтилен — сталь по отношению к воздействию жидкых сред с целью выяснения характера связей, определяющих адгезионное взаимодействие. Известно [6], что адсорбционная адгезионная связь экранируется жидкой средой, хорошо смачивающей субстрат или адгезив. Адгезионное взаимодействие, обусловленное химическими связями, при выдерживании в жидких средах сохраняет постоянное значение прочности [7].

Экспериментальная часть

В качестве адгезива применяли наполненный тальком и окисью алюминия (эквивалентный радиус частиц 3,5 и 6,0 мк соответственно; степень полидисперсности, т. е. отношение минимального радиуса частиц к максимальному — 0,070 и 0,085) нестабилизированный полиэтилен низкой плотности П2020Т (ПЭ). Наполненные композиции получали смешением на вальцах [1].

В качестве субстрата применяли стальную фольгу толщиной 70 мк и стальные цилиндры диаметром 10 мм. Получение адгезионных соединений и определение прочности адгезионной связи методами расслаивания и отрыва проводили, как описано в [8, 9].

Стойкость адгезионной связи оценивали по изменению сопротивления расслаиванию в зависимости от продолжительности выдерживания адгезионных образцов в жидкой среде при комнатной температуре. Образцы адгезионных соединений (металл — адгезив — металл) представляли собой полоски длиной 50 мм и шириной 10 мм при толщине слоя адгезива 0,7 мм. Доступ жидкой среды непосредственно к поверхности раздела был возможен через торцевые поверхности образца по всему его периметру.

Угол смачивания поверхности водой определяли известным методом [10], заключающимся в измерении краевого угла, образуемого пузырьком воздуха на поверхности исследуемого субстрата, погруженного в воду.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а показана зависимость прочности адгезионной связи наполненный ПЭ — сталь для различных степеней наполнения от продолжительности выдерживания адгезионных образцов в бензole, хорошо смачивающем как поверхность субстрата, так и адгезива. Из данных рис. 1, а видно, что характер зависимости адгезии от продолжительности выдерживания для композиций с различной степенью наполнения существенно отличается. Адгезия ненаполненного ПЭ быстро падает до нуля. Прочность адгезионной связи ПЭ с небольшим содержанием наполнителя (5 об. %) снижается медленнее; тем не менее через определенный промежуток времени (144 часа) происходит самопроизвольное расслаивание адгезионных образцов. Прочность адгезионной связи для композиций с большим содержанием наполнителя (10—15 об. %) через 400—500 час. выдерживания достигает постоянного значения; причем большей степени наполнения соответствует большее значение прочности остаточной адгезионной связи.

Объяснить характер наблюдаемых зависимостей можно следующим образом. При низких степенях наполнения термоокислительные процессы на поверхности раздела, имеющие место при образовании адгезионной связи, протекают менее интенсивно [5]. Незначительное увеличение полярности поверхности адгезива обеспечивает лишь слабое сорбционное взаимодействие полимер — металл, которое быстро и полностью экранируется жидкой средой. С ростом степени наполнения интенсивность термоокислительных процессов возрастает [5], что должно вести к росту суммарной энергии адсорбционного взаимодействия. Поэтому время, необходимое для экранирования полярного взаимодействия жидкой средой, возрастает. Установление постоянного значения прочности остаточной адгезионной связи можно объяснить возникновением химических (ковалентных) связей полимер — металл.

Следует отметить, что по изменению сопротивления расслаиванию в зависимости от продолжительности выдерживания в жидкой среде вряд ли можно однозначно судить о кинетике разрушения жидкой средой адгезионной связи. Снижение значения сопротивления расслаиванию должны способствовать внутренние напряжения в системе, возрастающие с ростом степени наполнения адгезива и мало релаксирующие во времени при комнатной температуре [11]. Благодаря сравнительно низкой проницаемости ПЭ при комнатной температуре по отношению к бензолю [12] снижение внутренних напряжений за счет набухания адгезива в бензоле не должно быть значительным. Следовательно, истинные значения прочности остаточной адгезионной связи должны быть больше определенных экспериментально. Разрушение адгезионной связи внутренними напряжениями, очевидно, является причиной отсутствия обнаружения остаточной адгезии для низкой степени наполнения.

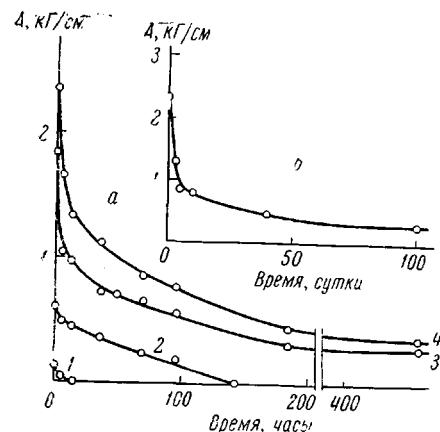


Рис. 1. Зависимость сопротивления расслаиванию A системы наполненный ПЭ — сталь от продолжительности выдерживания t при комнатной температуре в бензоле (а): 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15 об. % талька и метаноле (б) (15 об. % талька)

Если в качестве жидкой среды применить метанол, хорошо смачивающий лишь субстрат [13] и обладающий еще значительно меньшей проницаемостью для бензола [12], то кривые в (б) становятся горизонтальными на гораздо больших временах выдерживания. Это свидетельствует о том, что для разрушения адгезионной связи в метаноле требуется гораздо больше времени, чем в бензоле.

Следует отметить, что по изменению сопротивления расслаиванию в зависимости от продолжительности выдерживания в жидкой среде вряд ли можно однозначно судить о кинетике разрушения жидкой средой адгезионной связи. Снижение значения сопротивления расслаиванию должны способствовать внутренние напряжения в системе, возрастающие с ростом степени наполнения адгезива и мало релаксирующие во времени при комнатной температуре [11]. Благодаря сравнительно низкой проницаемости ПЭ при комнатной температуре по отношению к бензолю [12] снижение внутренних напряжений за счет набухания адгезива в бензоле не должно быть значительным. Следовательно, истинные значения прочности остаточной адгезионной связи должны быть больше определенных экспериментально. Разрушение адгезионной связи внутренними напряжениями, очевидно, является причиной отсутствия обнаружения остаточной адгезии для низкой степени наполнения.

Если в качестве жидкой среды применить метанол, хорошо смачивающий лишь субстрат [13] и обладающий еще значительно меньшей прони-

цаемостью по отношению к ПЭ (значение пермакхора* для бензола — 5,4, для метанола — 16,5 [12]), то постоянство сопротивления расслаиванию устанавливается через значительно больший период времени (рис. 1, б). Значение же остаточной адгезии несколько меньше, что можно объяснить большим значением внутренних напряжений.

Поскольку проникновение жидкости осуществляется непосредственно по поверхности раздела, то скорость этого процесса должна зависеть от площади истинного контакта адгезива — субстрат. Чем меньше эта площадь, тем быстрее должно осуществляться проникновение жидкости. Суммарная площадь истинного контакта уменьшается с ростом степени наполнения из-за снижения способности адгезива растекаться [4]. Именно этим следует объяснить резкое уменьшение сопротивления расслаиванию при больших степенях наполнения в начальный период определения стойкости адгезионной связи (см. рис. 1).

Некоторое снижение способности наполненного адгезива растекаться с ростом степени наполнения, на наш взгляд, улучшает условия термоокисления поверхностных слоев адгезива кислородом воздуха, заключенного в еще не заполненных адгезивом кратерах поверхности металла. Для подтверждения этого предположения нами сравнивалась зависимость прочности адгезионной связи системы наполненный полизтилен — сталь для поверхности металла, блокированной полученной из раствора пленкой той же степени наполнения, что и адгезив, и неблокированной поверхностью металла. В первом случае поверхность субстрата быстро и полно смачивается раствором адгезива (наполнитель находится в суспендированном состоянии), что ведет к снижению количества кислорода воздуха на поверхности раздела. Как видно из данных рис. 2, в случае блокированной поверхности металла практически не наблюдается увеличения прочности адгезионной связи с ростом степени наполнения, в то время как адгезионная прочность ненаполненного ПЭ равна как в случае блокированной, так и неблокированной поверхности стали.

Ранее было показано, что поверхность железа оказывает катализическое действие на термоокисление ПЭ [5]. Представлялось интересным оценить влияние стального субстрата на термоокисление поверхности адгезива по изменению угла смачивания θ этой поверхности водой. Для этого адгезионное соединение подвергали воздействию соляной кислоты до полного растворения металлического субстрата, после чего определяли значение θ поверхности адгезива из 20—25 параллельных измерений.

Поверхность адгезива	до адгезионного	после адгезион-
	контакта	контакта
	со сталью	со сталью

Значения θ :

ненаполненный ПЭ	77	42
12 об. % талька	58	39

Из приведенных данных видно, что значения θ для поверхности адгезива, бывшего в адгезионном контакте с поверхностью стали (при режиме получения адгезионных соединений 200°, 5 мин; давление 4 кГ/см²), зна-

* Пермакхор — эмпирическая величина, являющаяся мерой относительной проницаемости жидких веществ через полиолефины. Подобно парохору, значение пермакхора молекулы может быть рассчитано как сумма пермакхор атомов, функциональных групп и связей [12].

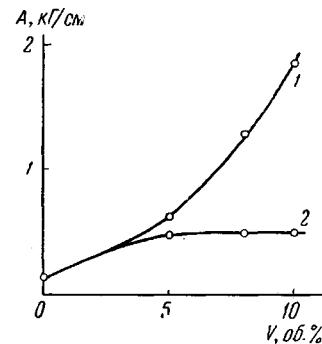


Рис. 2. Зависимость сопротивления расслаиванию A системы наполненный ПЭ — сталь от объемного содержания талька V для неблокированной поверхности стали (1) и для блокированной пленкой адгезива, полученного из раствора (2)

чительно меньше, чем значение θ адгезива, подвергнутого тому же температурному режиму и воздействию соляной кислоты, но вне контакта со сталью. Это свидетельствует о катализитическом влиянии поверхности железа на термоокисление поверхностных слоев адгезива. Следует отметить, что даже весьма продолжительное термоокисление поверхности наполненного

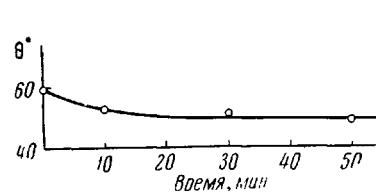


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость угла смачивания водой θ поверхности наполненного окисью алюминия (15 об. %) ПЭ от продолжительности термоокисления в среде воздуха при 200°

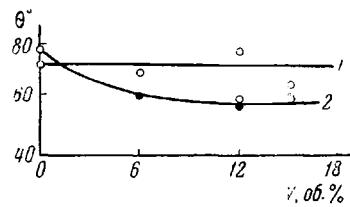


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость угла смачивания водой θ поверхности стального субстрата после удаления несвязанного наполненного (тальк, окись алюминия) адгезива обработкой горячим растворителем (1) и поверхности наполненного (тальк) адгезива (2) от объемного содержания наполнителя

адгезива вне контакта со сталью не обеспечивает столь низких значений θ (рис. 3).

Определение угла смачивания θ визуально чистой поверхности стального субстрата после удаления адгезива растворением в кипящем толуоле показывает (рис. 4, кривая 1), что на поверхности стали остаются следы ПЭ: значение θ близко к значению для ненаполненного ПЭ независимо от степени наполнения адгезива. Значение θ для поверхности адгезива несколько уменьшается с ростом содержания наполнителя в результате увеличения суммарной полярности, которая определяется долей полярной поверхности частиц наполнителя (рис. 4, кривая 2).

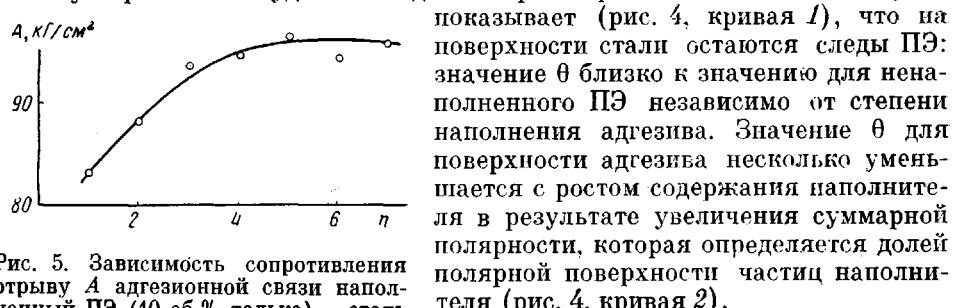


Рис. 5. Зависимость сопротивления отрыву A адгезионной связи наполненный ПЭ (10 об. % талька) — сталь от количества циклов: образования адгезионной связи — отрыв — обработка поверхности субстрата растворителем n

соединения, повторив этот цикл многократно, то наблюдается рост прочности адгезионной связи (рис. 5). Это можно объяснить увеличением от цикла к циклу количества адгезива, прочно связанного с поверхностью стали.

Выводы

1. Определено изменение прочности адгезионной связи наполненный полиэтилен — сталь в зависимости от продолжительности выдерживания адгезионных соединений в жидких средах (бензол, метанол), хорошо смывающих субстрат. Адгезионное взаимодействие при низком содержании наполнителя (0—5 об. %) быстро окраинируется жидкой средой. При больших степенях наполнения (10—15 об. %) адгезионная прочность сохраняет определенное значение, что предлагается объяснить возникновением химических связей полимер — металл.

2. Уменьшение содержания кислорода воздуха, необходимого для термоокислительных реакций на поверхности раздела наполненный адгезив —

металл, блокированием поверхности субстрата пленкой адгезива, полученной из раствора, приводит к значительному снижению адгезионной прочности по сравнению с неблокированной поверхностью.

3. Значение угла смачивания поверхности стального субстрата водой после длительной обработки кипящими растворителями свидетельствует о наличии следов адгезива, прочно связанного с поверхностью металла.

Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию
18 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Е. Я. Бабре, И. Г. Шкестере, Механика полимеров, 1966, 245.
2. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Тр. I Всесоюзной конф. по kleям и технологиям склеивания, Таллин, 1966, стр. 285.
3. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер, Высокомолек. соед., A9, 2178, 1967.
4. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер, Е. О. Метнице, Высокомолек. соед., A9, 2676, 1967.
5. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, высокомолек. соед., A10, 2335, 1968.
6. W. C. Wake, Trans. and Proc. Instr. Rubber Ind., 35, N, 5, 1959.
7. Л. Л. Фомина, Г. М. Ишевский. В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1966, № 6, 44.
8. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер. Уч. зап. РПИ, 27, 53, 1967.
9. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Е. О. Метнице, Механика полимеров, 1967, 360.
10. О. Н. Григорьев, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, изд-во «Наука», 1955, стр. 94.
11. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Ч. М. Миклашевич, Уч. зап. РПИ, 27, 149, 1967.
12. G. A. Wilson, Plastics, 30, Nr. 331, 86, 1965.
13. W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 55, 19, 1963.

STABILITY OF ADHESION JOINT OF FILLED POLYETHYLENE TO STEEL

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

Summary

Changing of strength of adhesion joint between filled polyethylene and steel in dependence on time of the keeping in liquids (benzene, methanol) well moistening substrate has been determined. At low filler content (0—5 vol.%) adhesion interaction is quickly shielded by the liquid. At higher content (10—15%) adhesion strength remains, that is accounted to rising of chemical bonds of polymer — metal. Decrease of content of oxygen necessary for oxidation on the boundary between filled polymer and metal, coating the metal surface with polymer film casted from solution considerably decreases adhesion strength. Value of moistening angle on steel surface after prolonged treatment with boiling solvents proves traces of adhesive strongly binded to metal surface.
