

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 3

УДК 678.01:53:678.742-13

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ АДГЕЗИИ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын

Повышение адгезии инертных полимеров (полиэтилена, фторопласта и т. д.) к металлам имеет существенное практическое значение. Широко распространенным методом увеличения адгезии является введение в поверхностные слои полимеров различных функциональных групп как путем химической обработки (тлеющий разряд, хромовые смеси, натрий-нафталиновый комплекс в тетрагидрофуране и др.), так и при помощи радиационно-химической привитой сополимеризации. Экономически наиболее целесообразна разработка такого модифицированного полиэтилена, который мог бы склеиваться с металлами при использовании обычных kleев, выпускаемых промышленностью. Так, например, есть указания на то, что в США уже выпускают полиэтилен с привитой полиакриловой кислотой, обладающей повышенной адгезией к металлам [1].

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных влиянию функциональных групп привитого полимера на адгезию к металлам. Так, в работе [2] изучалась адгезия к алюминию привитых полимеров полиэтилена с различными полиметакрилатами, синтезированных радиационно-химическим методом. Установлено, что адгезия, измеренная методом сдвига, уменьшается в ряду полиметилметакрилат — полицетилметакрилат. Адгезия повышается с понижением краевого угла смачивания, что находится в соответствии с адсорбционной теорией адгезии. Следует, однако, отметить, что выяснение влияния функциональных групп привитого полимера на адгезию можно достаточно строго проводить только в том случае, если структурно-механические особенности поверхностных слоев привитых полимеров, определяемые величиной молекулярного веса, разветвленностью макромолекул и т. д., будут одними и теми же, что практически очень трудно достигнуть при реальных условиях проведения радиационной прививки.

В ряде теоретических работ показано, что полимеры, содержащие полярные функциональные группы, при соприкосновении с окисной пленкой на поверхности металлов должны обеспечивать высокие величины адгезии, достигающие нескольких тысяч kG/cm^2 [3]. Значительная адгезия может также возникнуть между полупроводником и полимером [4].

Однако теоретическое рассмотрение адгезии всегда предполагает идеальное соприкосновение адгезива и субстрата с расстоянием между ними $\sim 3-10 \text{ \AA}$, при котором проявляются достаточно сильно межмолекулярные или кулоновские взаимодействия. По-видимому, имеется в виду также бездефектность поверхностного шва. Таким образом, проблема повышения адгезии соприкасается с проблемой повышения прочности материалов вообще.

В реальных системах идеальное соприкосновение практически никогда не осуществляется из-за наличия загрязнений на поверхности (адсорбированные газы и др.) конформационных изменений макромолекул,

существования в полимерном слое надмолекулярных образований. В работе [5] показано существенное влияние надмолекулярных образований на адгезию полимеров. Имеется всегда довольно широкий спектр расстояний между адгезивом и субстратом, зависящий от структурно-механических свойств всего полимера в целом. Так, например, значительное структурирование полимерных покрытий ведет к резкому уменьшению адгезии [6, 7]. В работе [3] рассмотрены различные возможные случаи укладки молекулярных цепей на поверхности раздела и показано, что в адгезионной связи фактически участвует только 10–15% окислов металла от всего их количества, находящегося на поверхности металла.

Высокая адгезия между привитым полимером и металлом могла бы быть достигнута, если бы макромолекулы привитого полимера могли вступить в химическое взаимодействие с компонентами клея, обладающими высокой адгезией к металлам. В этом случае адгезия осуществлялась бы за счет прочных химических связей. Роль химических связей в адгезии неоднократно отмечалась в литературе [8, 9].

Однако реализация этой идеи в случае привитых полимеров требует обеспечения высокой реакционности привитого слоя, для чего необходимо, чтобы он обладал достаточно развитой поверхностью, был бы не очень плотным, чтобы обеспечить протекание микрореологических и диффузионных процессов.

В многочисленных работах по модификации полимеров при помощи радиационно-химической привитой сополимеризации основное внимание обращается на механизм прививки, а также на отыскание наиболее экономичных и рациональных путей ее осуществления. Недостаточно внимания уделяется изучению зависимости физико-химических свойств привитого слоя, его топографии, удельной поверхности и т. д. от условий привитой сополимеризации.

Нами изучалась адгезия к алюминию различных привитых полимеров полиэтилена, полученных радиационно-химическим путем. Были синтезированы привитые полимеры полиэтилена со следующими мономерами: изопреном, винилацетатом, хлористым винилиденом, 2-винилпиридином, винил-*α*-пирролидоном, акрилонитрилом, метилметакрилатом, стиролом, стиромалом (стирол + малеиновый ангидрид – 1 : 1), акриловой и метакриловой кислотами и глицидилметакрилатом. Синтез осуществляли на источнике γ -излучения Co^{60} при мощности дозы 1,3 рад/сек. Общая интегральная доза, полученная образцами, составляла 0,3–1 Мрад. Все мономеры, содержащие шелчки полиэтилена высокого давления толщиной 0,3–0,5 мм, перед облучением дезаэрировались в вакууме при $\sim 10^{-5}$ мм. В случае изопрена и хлористого винилидена прививка осуществляли из газовой фазы. Остальные привитые полимеры кроме акриловой и метакриловой кислот синтезировали из 20–40%-ных растворов мономеров в подходящих растворителях. После облучения пленки вынимали и тщательно отмывали от гомополимера в аппарате Сокслета. Привитые полимеры с акриловой и метакриловой кислотами получали методом предварительного облучения. Исходную полиэтиленовую пленку облучали на воздухе до дозы 4–5 Мрад и затем погружали в растворы указанных кислот. После проведения прививки пленки тщательно отмывали кипящей водой. Процент прививки рассчитывали по формуле $(P_2 - P_1) \cdot 100 / P_1$, где P_1 , P_2 – веса, соответственно, исходной и привитой пленок. Были получены образцы со следующими количествами привитого полимера: изопрен – 34,6 и 12%, винилацетат – 9%, хлористый винилиден – 15 и 50%, 2-винилпиридин – 8 и 14%, винил-*α*-пирролидон – 10%, акрилонитрил – 11%, метилметакрилат – 20, 30 и 100%, стирол – 10 и 30%, стиромаль – 9,2%, акриловая кислота – 0,5; 1; 10; 35 и 100% и метакриловая кислота – 30 и 100%. В случае глицидилметакрилата (ГМА) получено большое количество привитых полимеров с различными процентами прививки. Кинетика прививки (ГМА) подробно описана в ранее опубликованном сообщении [10].

Все образцы привитых полимеров склеивали с алюминием эпоксидным kleem. Непривитый полиэтилен не склеивается с металлами. Для склеивания использовали композицию холодного отверждения из эпоксидной смолы ЭД-5 и полиэтиленполиамина (7,7 : 1) [11]. Перед склеиванием проводили механическую обработку поверхности алюминиевых пластинок с последующим травлением по методу Пиклинг-процесса [12]. Склейенные образцы выдерживали в течение двух суток при комнатной температуре под небольшим давлением. Склейивание всех образцов происходило в строго одинаковых условиях. Работу адгезии измеряли методом отслаивания привитой пленки от алюминия со скоростью 18,5 см/мин. Подробно методика определения описана в [7].

Практически во всех образцах привитых полимеров, за исключением ГМА, с самыми разнообразными процентами прививок адгезия не превышала 0,1—0,2 кГ/см. Наиболее высокая адгезия была получена с привитыми полимерами, содержащими цепи полиглицидилметакрилата. В этом случае получены образцы, у которых когезионная прочность толстой полиэтиленовой пленки была меньше адгезионной. Механизм прочного склеивания здесь, по-видимому, объясняется образованием химических связей между привитым слоем и эпоксидной смолой. Отвердитель (полиэтиленполиамин) реагирует одновременно с эпоксидными группами смолы и привитыми цепями полиглицидилметакрилата. Происходит как бы соотверждение привитого слоя и эпоксидной смолы. Это подтверждается тем, что адгезия значительно тогда, когда осуществляется наиболее полное взаимодействие эпоксидных групп привитого полимера с отвердителем эпоксидного клея, что наблюдается по исчезновении пика 912 см⁻¹ в ИК-спектре оторванной от алюминия полиэтиленовой пленки (рис. 1). В том случае, когда адгезия невелика, интенсивность линии 912 см⁻¹ одинакова у исходных и оторванных пленок (рис. 1). Значительное возрастание адгезии начинается при 30—40% прививки (рис. 2). Нами было отмечено, что по мере увеличения содержания привитого полимера поверхностный слой становится все более шероховатым, и его поверхность становится мозаичной. Причиной этого явления может быть окклюзионный захват гомополимера из среды в процессе облучения. Однако очень длительная обработка привитых пленок в тетрагидрофуране в аппарате Сокслета практически не изменила характера их поверхности и веса. Следует отметить, что привитые пленки полиэтилена, полученные в условиях, близких к гель-эффекту, с другими мономерами, кроме метил- и глицидилметакрилата, не были шероховатыми, и поверхностный слой был в этих случаях гладким. Таким образом, сам по себе гель-эффект еще не обеспечивает получения шероховатой поверхности. По всей вероятности, микронеоднородный, мозаичный характер поверхности привитых полимеров в случае метакрилатов есть следствие течения прививки в процессе облучения не только в основной массе исходного полимера, но и на ветвях привитых макромолекул. Это явление характерно для метакрилатов [7, 13]. Если такая прививка осуществляется также и в условиях гель-эффекта (высокая концентрация мономера, плохой растворитель и т. д.), то в привитом слое создаются существенно неравновесные условия полимеризации. Все вместе взятое, по-видимому, и приводит к появлению шероховатой поверхности. Указанное объяснение подтверждается также тем, что при проведении прививки в хорошем растворителе (тетрагидрофуран) шероховатость пленок значительно

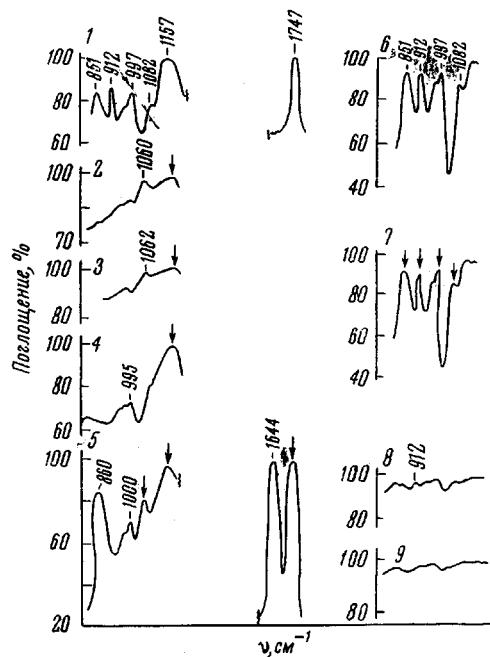


Рис. 1. ИК-спектры привитых сополимеров:
1 — привитая пленка (60 мк) с полиглицидилметакрилатом (49% прививки); та же пленка, обработанная: 2 — H₃PO₄; 3 — NH₂C₆H₅OH; 4 — полистиленполиамином; 5 — HNO₃; 6 — привитая пленка (350 мк) с полиглицидилметакрилатом (16% прививки); 7 — та же пленка после отслаивания; 8 — привитая пленка (350 мк) с полиглицидилметакрилатом (31% прививки); 9 — та же пленка после отслаивания

еще не обеспечивает получения шероховатой поверхности. По всей вероятности, микронеоднородный, мозаичный характер поверхности привитых полимеров в случае метакрилатов есть следствие течения прививки в процессе облучения не только в основной массе исходного полимера, но и на ветвях привитых макромолекул. Это явление характерно для метакрилатов [7, 13]. Если такая прививка осуществляется также и в условиях гель-эффекта (высокая концентрация мономера, плохой растворитель и т. д.), то в привитом слое создаются существенно неравновесные условия полимеризации. Все вместе взятое, по-видимому, и приводит к появлению шероховатой поверхности. Указанное объяснение подтверждается также тем, что при проведении прививки в хорошем растворителе (тетрагидрофуран) шероховатость пленок значительно

меньше. Очень гладкая поверхность получается при прививках ГМА на полиэтилен методом предварительного облучения, когда не образуется гомополимера, а также не образуются радикалы на привитых макромолекулах. Характер поверхности оказывает весьма существенное влияние на адгезию (табл. 1). Привитые полимеры, полученные из относительно

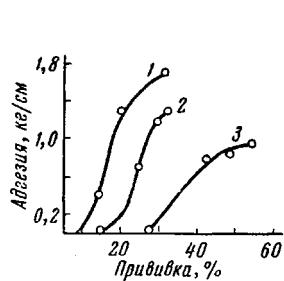


Рис. 2

Рис. 2. Адгезия привитых полимеров полиэтилена с полиглицидилметакрилатом к алюминию

Пленки, привитые из растворов глицидилметакрилата в метиловом спирте (1); диметилформамиде (2) и этилацетате (3); 1 и 2 — склеивание происходит при подогреве до 70—80° со стороны пленки; 3 — без подогрева

Рис. 3. Отверждение привитого сополимера полиэтиленполиамином при 87 (1) и 68° (2)

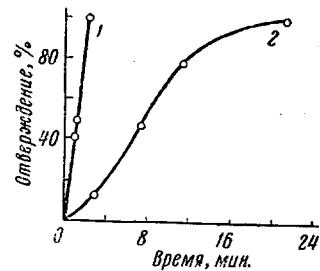


Рис. 3

плохих растворителей, обладают более развитой поверхностью, и их адгезия высока. При одном и том же проценте прививки адгезия значительно выше у образцов с более разрыхленной поверхностью, полученной из от-

Таблица 1
Адгезия привитых полимеров, полученных из различных растворителей

Растворитель	Концентрация мономера, %	Прививка, %	Адгезия, кг/см
Этилацетат	30	18,22	0
То же	50	7,12,27	0
» »	50	42	0,8
» »	50	48	0,85
» »	50	54	0,96*
Ацетон	30	38	0,4
Диметилформамид	30	14	0
		17,20	0,2
То же	50	24	0,7
» »	50	29	1,2
» »	50	31	1,3
» »	50	44,47	**
Тетрагидрофуран	30	38	0
Метиловый спирт	30	14	0,4
То же	30	20	1,3
» »	30	31	1,7 ***

* Адгезия превышает когезионную прочность пленок (отслаивание с частичным разрывом пленок).

** Адгезия значительно превышает когезионную прочность пленок.

*** Адгезия превышает когезионную прочность пленок (отслаивание с частичным разрывом пленок).

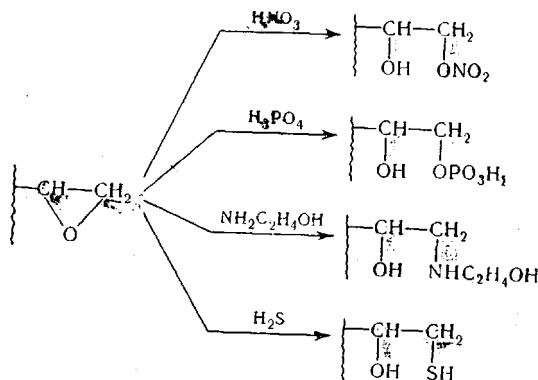
носительно плохих растворителей (табл. 1, рис. 2). В том случае, когда прививка осуществляется методом предварительного облучения, адгезия практически равна нулю при самых разнообразных процентах прививки (табл. 2), так как поверхности привитых полимеров совершенно гладкие. Привитые полимеры полиэтилена с метакриловой и акриловой кислотами,

полученные по методу предварительного облучения, также имели гладкую поверхность, и их адгезия была очень низкой. Таким образом, специальный подбор условий проведения привитой сополимеризации, способствующий регулированию топографии поверхностного слоя, имеет существенно важное значение для достижения высокой адгезии привитых полимеров.

Помимо высоких адгезионных свойств, привитые полимеры полиэтилена с полиглицидилметакрилатом вступают в различные полимераналогичные реакции с раскрытием эпоксидного кольца. Обработка привитых полимеров азотной и фосфорной кислотами,monoэтаноламином и H_2S привела к получению пленок полиэтилена с различными функциональными группами:

Контроль за течением полимераналогичных реакций осуществлялся при помощи ИК-спектроскопии (рис. 1) по исчезновению полосы 912 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям эпоксидных колец. При взаимодействии с HNO_3 появляется полоса 1644 cm^{-1} , которая соответствует колебаниям группы $O-N=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}.$

В случае H_3PO_4 обнаруживается полоса 1060 cm^{-1} , характерная для связи $P-O-C$. При реакции с monoэтаноламином появляется полоса 1062 cm^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям $C-N$. При пропускании H_2S в нашем случае реагировало только 8–10% эпоксидных групп привитого полиглицидилметакрилата.



Условия обработки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полимераналогичные реакции в привитом полимере полиэтилена с полиглицидилметакрилатом

Реагент	Концентрация, %	Температура, °С	Время реакции, часы
Полиэтиленполиамин	30	Комнатная	24
	30	Комнатная	24
	100	60–70	5
	100	Комнатная	24
	Непрерывное пропускание	70–80	4

Были проведены также реакции отверждения полиэтиленполиамином эпоксидных групп привитого слоя, в результате чего получены полиэтиловые пленки со сплошным слоем на поверхности, толщина которого пропорциональна степени прививки в исходном полимере. Ход отверждения привитого сополимера показан на рис. 3. Различные полимераналогичные

реакции с привитыми полимерами, содержащими цепи полиглицидилметакрилата, изучали также в работах [14, 15].

Привитые полимерные пленки, в которых эпоксидные группы пропрерагировали сmonoэтаноламином, адсорбируют при нагревании различные азокрасители (прямой чисто-голубой, зеленый и алый). Скорость реакций взаимодействия эпоксидных колец привитого слоя с кислотными реагентами определяется диффузией реагентов. Наиболее высокая скорость будет у тех привитых полимеров с полиглицидилметакрилатом, которые обнаруживают значительную адгезию.

Выводы

1. Рассмотрены различные факторы, определяющие адгезию привитых полимеров. Изучена адгезия к алюминию различных привитых полимеров полиэтилена, синтезированных радиационно-химическим методом. Склейивание осуществляли эпоксидным kleем. Наибольшую адгезию показали привитые полимеры с полиглицидилметакрилатом, что объясняется образованием химических связей между макромолекулами привитого слоя и эпоксидной смолой.

2. Установлено, что адгезия привитых полимеров с полиглицидилметакрилатом существенно зависит от условий проведения привитой сополимеризации, определяющих структуру и топографию поверхности привитого слоя.

3. Показано, что высокой адгезией обладают привитые полимеры полиэтилена с полиглицидилметакрилатом, полученные путем прямого облучения полиэтиленовой пленки в растворе мономера в относительно плохом растворителе. В этом случае поверхность привитого полимера получается шероховатой и неоднородной, что является следствием течения прививки на ветвях привитых макромолекул полиглицидилметакрилата в условиях, близких к гель-эффекту. Это приводит к существенно неравновесным условиям полимеризации в поверхностном слое.

4. Проведены полимераналогичные реакции с эпоксидными группами привитого полимера, в результате чего получены пленки полиэтилена, содержащие различные функциональные группы.

5. Установлено, что привитые пленки полиэтилена с полиглицидилметакрилатом, обработанные monoэтаноламином, адсорбируют различные азокрасители.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Кренцель, А. М. Сладков, Вестн. АН СССР, 1966, № 8, 80.
2. K. Fries, Plaste und Kautschuk, 12, 478, 1965.
3. D. Taylor, J. Rutzler, Industr. and Engng Chem., 50, 928, 1958.
4. В. П. Смилга, Б. В. Дерягин, Сб. Исследования в области поверхностных сил, изд-во «Наука», 1964.
5. В. Г. Раевский, Л. В. Макарская, В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1965, № 3, 3.
6. С. С. Вуюцкий, Б. В. Штарх, Коллоидн. ж., 16, 3, 1954; В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 5, 108, 1963.
7. Викт. И. Спицын, П. И. Зубов, В. Я. Кабанов, З. П. Грозинская, Высокомолек. соед., 8, 604, 1966.
8. И. Л. Шмурак, Р. В. Узина, А. А. Берлин, Каучук и резина, 1965, № 5, 23; А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова, Высокомолек. соед., 1, 962, 1959.
9. С. С. Вуюцкий, В. И. Гольданский, В. Е. Гуль, В. В. Густов, Е. В. Егоров, В. Г. Раевский, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 337.
10. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., А9, 1758, 1967.
11. Д. А. Карадашев, Синтетические клеи, изд-во «Химия», 1964.

12. И. И. Михалев, З. Н. Колобова, В. П. Батизат, Технология склеивания металлов, изд-во «Машиностроение», 1965.
 13. J. Dobo, A. Somogyi, J. chim. phys., 56, 763, 1959.
 14. J. Iwakura, T. Kurosaki, N. Nakabayashi, Makromolek. Chem., 44—46, 570, 1961.
 15. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 951, 1964.
-

SOME PROBLEMS OF ADHESION OF POLYETHYLENE GRAFT-COPOLYMERS

V. Ya. Kabanov, N. M. Kazimirova, Vikt. I. Spitsyn

Summary

The factors ruling adhesion of graft-copolymers have been considered. By radiation-chemical method 12 graft-copolymers of polyethylene with following monomers: isoprene, vinylacetate, vinylidene chloride, 2-vinylpyridine, vinyl- α -pyrrolidone, acrylonitrile, methylmethacrylate, styrene, styromal (styrene + maleic anhydride), acrylic and methacrylic acid and glycidylmethacrylate have been synthesized. Adhesion of the graft-copolymers at glueing with epoxide resin to aluminium has been studied. The highest adhesion is shown by polymers with polyglycidylmethacrylate. High adhesion is explained with rising of chemical bonds between polyglycidylmethacrylate and set epoxide resin. Adhesion strongly depends on conditions of graft-copolymerization governing structure and microgeometry of the surface of grafted layer. Grafting from poor solvents results in nonhomogeneous rough surface and high adhesion. Preirradiation gives smooth surface and low adhesion. Therefore conditions of grafting are important. Polymeranalog reactions with epoxide groups of grafted polymer to varies functional groups have been carried out and checked by means of infrared spectroscopy. Polyethylene films with polyglycidylmethacrylate treated with monoethanolamine easily sorb different azodyes.
