

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
2. И. М. Альшиц, Т. А. Аникина, А. А. Берлин, Н. М. Град и др., Ж. прикл. химии, 39, 2035, 1966.
3. И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, Х. В. Цубина, М. А. Коршунов, Авт. свид. 197945; Бюлл. изобретений, 1967, № 13, 125; Пласт. массы, 1968, № 4, 17.
4. J. Bond, D. Hobson, J. Polymer Sci., A1, 2179, 2185, 1963.
5. М. А. Коршунов, Ф. Н. Боднарюк, К. Н. Малкова, В. Э. Лазарянц, Н. А. Преображенский, Авт. свид. 189428; Бюлл. изобретений, 1966, № 24, 24.
6. М. А. Коршунов, Ф. Н. Боднарюк, А. М. Кутьин, Авт. свид. 193479; Бюлл. изобретений, 1967, № 7, 31.
7. В. В. Колычев, В. И. Парамонова, В кн. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко, изд-во «Химгиз», 1964, стр. 63.
8. Р. И. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, Б. Я. Темкина, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, № 2, 138.

УДК 678.742:678.01:53

АДГЕЗИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА К МЕТАЛЛАМ

В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова

Разработка методов модификации полимеров с целью повышения их адгезии к металлам является актуальной задачей. Ранее [1, 2] нами сообщалось о получении привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) с полиглицидилметакрилатом (ПГМА) с повышенной адгезией к алюминию. Показана существенно важная роль в проявлении высокой адгезии топографических особенностей поверхности привитых сополимеров, которые можно регулировать, меняя условия радиационной прививки [3].

Цель работы — изучение склеивания привитого ПЭ с различными металлами и друг с другом. Установлено, что пленки ПЭ толщиной 0,36 мм и более, привитые с ПГМА, хорошо склеиваются под небольшим давлением на холоду с различными металлами: алюминием, сталью, титаном и медью. Процент прививки, при котором начинается хорошее склеивание, равен 30—40. Перед склеиванием поверхность металла тщательно очищали и обезжиривали. В этих условиях адгезия превышала когезионную прочность пленки из ПЭ. Нагревание пленки до 40—50° ускоряет процесс и повышает адгезию. Склеивание пленок друг с другом в данных условиях осуществить не удалось. При 10—13% прививки прочное склеивание ПЭ с металлами можно произвести только при выдерживании пленки ПЭ на металле под давлением при температуре 150—170°. В этом случае высокая адгезия достигается без использования клея. Поскольку привитый ПЭ с ПГМА содержит реакционноспособные эпоксидные группы, то можно с помощью обычных химических превращений эпоксидного кольца вводить в привитый ПЭ различные функциональные группы: —NO₂, —SH, —H₂PO₄ и т. д. [3]. Это может иметь значение для защиты металла от коррозии приклеенными пленками ПЭ с указанными функциональными группами.

Следует отметить, что величина адгезии очень сильно зависит от условий прививки. Привитый сополимер ПЭ с большим процентом прививки представляет собой сложную систему, которая состоит из чистого ПЭ, истинно привитого сополимера некоторого количества ПГМА привитого на собственные цепи. Состав системы существенно зависит от условий проведения радиационной прививки. Удовлетворительная адгезия достигается только при условии повышенной концентрации привитого сополимера в поверхностном слое, с одной стороны, и достаточно развитой поверхности

модифицированного полимера, с другой. Это достигается путем прямого облучения пленок ПЭ в растворе глицидилметакрилата в относительно плохих растворителях: метиловом спирте, диметилформамиде и т. д. В этом случае поверхность привитого ПЭ получается шероховатой, с большим количеством кинетически очень устойчивых неоднородностей. Это, возможно, объясняется тем, что ПГМА начинает сшиваться при очень малых дозах облучения, что приводит к стабилизации структур, возникающих в процессе радиационной прививки.

В случае прививки из раствора полимера в бензоле, в котором ПЭ хорошо набухает, адгезия заметно меньше. При прививке, по методу предоблучения, когда образуется сравнительно гомогенный привитый сополимер, адгезия при склеивании эпоксидным клеем на холоду практически равна нулю.

Прививку следует производить при сравнительно низких мощностях доз 1—1,5 рад/сек. Привитые сополимеры, полученные при более высоких интенсивностях облучения, обладают меньшей адгезией при склеивании эпоксидным клеем при одном и том же проценте прививки. Это, по-видимому, можно объяснить двумя обстоятельствами: 1) более низким молекулярным весом привитых цепей и 2) изменением характера распределения концентрации привитого сополимера по сечению образца. Хотя при больших процентах прививки в склеивании фактически участвует в значительной степени чистый ПГМА, распределение концентрации привитого сополимера в пленке также влияет на адгезию.

Для наиболее высокой адгезии, возможно, нужно некоторое оптимальное распределение концентраций привитого сополимера в пленке. Известно, что эффективная толщина привитого слоя пропорциональна $(D/k)^{1/2} I^\alpha$ [4, 5], где D — коэффициент диффузии, k — константа скорости прививки, I — мощность дозы и α некоторая константа, зависящая от характера диффузии мономера в пленку. Использование растворителей, в которых пленка из ПЭ набухает (бензол, CCl_4), ведет к повышению эффективной толщины привитого слоя, но одновременно снижается концентрация привитого сополимера непосредственно в поверхностном слое. Применение хороших растворителей для прививаемого мономера: бензола, тетрагидрофурана, ведет к уменьшению шероховатости поверхности, что также понижает адгезию.

Повышение мощности дозы облучения для толстых пленок, как правило, ведет к уменьшению толщины (поверхностного) привитого слоя. Увеличение мощности дозы облучения, хотя и приводит в случае толстых пленок к концентрированию привитых цепей у поверхности, но одновременно слишком сильно снижается общая толщина привитого слоя. По-видимому, существует некоторая оптимальная толщина привитого слоя, которая необходима для достижения высокой адгезии.

Таким образом, прививка сильно полярного полимера, такого как ПГМА, может весьма существенно повышать адгезию (склеивание на холоду) ПЭ к металлам при условии получения привитого сополимера с достаточно развитой поверхностью (использование относительно плохих растворителей: диметилформамид, метиловый спирт и т. д.) и достижения некоторой оптимальной толщины привитого слоя, что регулируется подбором мощности дозы облучения.

Полученные результаты указывают на существенно важную роль в адгезии структурно-механических свойств поверхностного слоя привитых сополимеров.

Выводы

1. Установлено, что привитые сополимеры полиэтилена с полиглицидилметакрилатом обладают высокой адгезией к различным металлам: алюминию, стали, титану и меди, превышающей когезионную прочность полиэтиленовой пленки.

2. Величина адгезии существенно зависит от условий проведения радиационной привитой сополимеризации.

Институт Физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., **A9**, 1758, 1967.
2. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., **A10**, 703, 1968.
3. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. А. Нестеренко, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., **B10**, 855, 1968.
4. H. Matsuo, K. Iino, M. Kondo, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1833, 1963.
5. X. Мацуо, М. Кондо, Кэнкю дэцуэка хококу, **13**, 517, 1964.

УДК 678.742:678.01:54

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ, НАПРАВЛЕННОМ ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО И ПАРАЛЛЕЛЬНО ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ

С. Н. Койков, В. А. Фокин

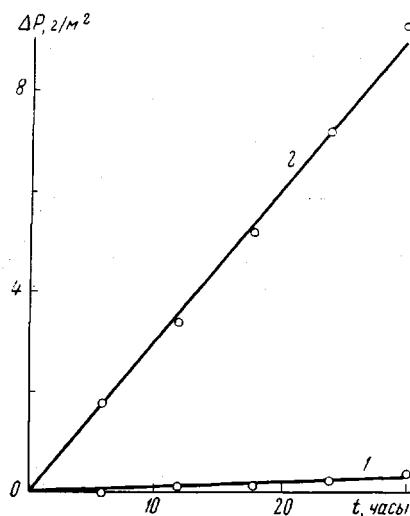
В работе [1] было показано, что существенное разрушение полимерных пленок под действием газового разряда, сопровождающееся значительным уменьшением толщины, веса и пробивного напряжения, с течением времени происходит только при непосредственном действии разрядов в присутствии достаточного количества кислорода.

С этими данными согласуются только две гипотезы о причинах эрозии полимерных пленок, т. е. их разрушения под действием разрядов [1]:

а) окисление полимерных пленок до низкомолекулярных соединений в результате реакций с атомарным кислородом или другими нестабильными и высокоактивными продуктами газового разряда [2];

б) окисление полимерных пленок до низкомолекулярных соединений в результате возникновения макрорадикалов в полимере за счет электронной или ионной бомбардировки с последующей цепной реакцией этих макрорадикалов с кислородом [3].

С целью уточнить, какая из упомянутых двух гипотез наиболее пригодна для объяснения причин эрозии полимерных пленок, нами был проделан следующий опыт (рисунок). Газовый разряд происходил в зазоре между стеклянными пластинками, к наружной поверхности



Уменьшение веса ΔP пленки полиэтилена в расчете на единицу площади поверхности пленки в зависимости от времени t воздействия разрядов в газовой прослойке толщиной 3,5 мм между стеклянными пластинками толщиной 2,65 мм при напряжении 18 кВ:

- 1 — поверхность пленки параллельна;
2 — перпендикулярна разрядам