

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lüther, H. Krüger, *Kunststoffe*, **56**, 74, 1966.
2. М. Б. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., **A10**, 844, 1968.
3. L. Scarbrough, W. L. Kellner, P. W. Rizzo, *Polymer Degradation Mechanisms*. Circular 525, National Bureau of Standards, Washington, 1953.
4. Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., **A9**, 2119, 1967.
5. W. G. Geddes, *Europ. Polymer J.*, **3**, 267, 1967.
6. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Уравнения математической физики*, Гос-техиздат, 1953.
7. V. Bursian, V. Sorokin, *Z. phys. Chem.* **B12**, 247, 1931.
8. E. J. Arlman, *J. Polymer Sci.*, **12**, 543, 1954.

УДК 678.742:621.792

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН — МЕТАЛЛ

*Э. Я. Бейдер, Л. М. Виноградова, М. М. Гудимов,
З. А. Ефремова, А. Я. Королев, Н. В. Хруслова*

В последние годы широкое распространение получили защитные покрытия, нанесенные на металл методом вихревого и электростатического напыления из аэродисперсий порошков различных полимеров. Для антакоррозионной и электроизоляционной защиты изделий наибольшее использование нашел полиэтилен высокой плотности.

Адгезия покрытий из полиэтилена (ПЭ) к металлам в значительной мере зависит от предварительной подготовки их поверхности. Использование механических и химических методов подготовки (опескострунивание, травление в щелочных и кислотных ваннах, фосфатирование и др.), принятых в настоящее время в лакокрасочной промышленности, позволило несколько повысить исходную адгезию покрытий из ПЭ к стали, алюминию и магнию. Однако воздействие на такие покрытия воды приводит к резкому снижению их адгезионных свойств с отслаиванием полимерной пленки от металла. Последующая сушка увлажненных покрытий к восстановлению исходной адгезии не приводит. Стабильность адгезионной связи ПЭ к металлам может быть значительно повышена путем обработки их поверхности веществами, способными к образованию хотя бы редкой сетки химических адгезионных связей между металлом и полимером [1].

В настоящей статье описаны результаты работы по повышению стабильности адгезионных свойств покрытий из ПЭ на алюминии путем химического модифицирования поверхности последнего адгезионно-активными продуктами. Объектом исследования является нестабилизованный ПЭ высокой плотности (марка П-4040), который наносился на алюминий методом вихревого напыления. В качестве адгезионно-активных веществ использовали толуилендиизоцианат (I), γ -аминопропилтриэтоксисилан (II) и олеиновую кислоту.

Методика обработки металла олеиновой кислотой описана в [1]. Как показано в наших работах [2—4], на поверхности металла при выбранных режимах образуется мономолекулярная хемосорбированная пленка кислоты. Продукты I и II наносили на поверхность образцов кистью из 5—10% растворов в ацетоне или толуоле соответственно. Сушку образцов проводили при комнатной температуре в тече-

ние часа. Адгезионная активность пленок сохранялась в течение суток и более. Перед нанесением адгезионно-активных веществ поверхность образцов из алюминия подвергали очистке. Одну часть образцов очищали только протиранием бензином, а другую — дополнительно подвергали сульфохромированию [5]. Сульфохромирование проводили в ванне, содержащей на 1 л воды 33 г $K_2Cr_2O_7$ и 33 г серной кислоты (98%), в течение 5–10 мин. при 60–70°. Затем образцы промывали проточной водопроводной водой в течение 10 мин. и высушивали при 70°.

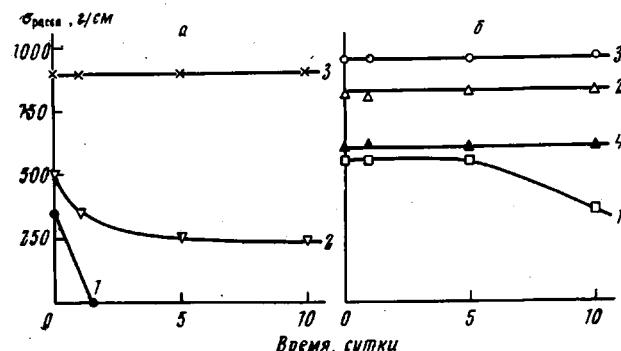
Перед нанесением покрытий из ПЭ вихревым методом подготовленные металлические образцы нагревали в термошкафу при 240° 15 мин. Затем наносили первый слой полимера и оплавляли при 240° 3–5 мин. После этого наносили второй слой полимера и оплавляли при 240° в течение 3–4 мин.

Определение адгезионной прочности покрытия к Al проводили путем испытания образцов на расслаивание. Стабильность адгезионных свойств оценивали по прочности образцов на расслаивание в зависимости от продолжительности выдержки их в воде при комнатной температуре. Образцы для испытаний использовали в виде алюминиевой фольги размером 100 × 10 × 0,05 мм с нанесенным покрытием из ПЭ. Толщина покрытия составляла 0,4–0,5 мм. Приведенные ниже данные по прочности на расслаивание представляют средние величины из 6–10 параллельных определений.

Результаты измерений, характеризующие адгезионные свойства в системе Al — ПЭ в зависимости от вида подготовки поверхности металла и длительности выдержки образцов в воде, приведены на рисунке. Обработка Al γ -аминопропилтриэтоксисиланом после обезжиривания поверхности бензином приводит к увеличению адгезионной прочности покрытия в исходном состоянии в 1,4 раза, а толуилендиизоцианатом в 2,6 раза (рисунок, а). Нанесение на металл тонких пленок из этих продуктов значительно повышает стабильность адгезионных свойств покрытий из ПЭ в условиях воздействия на них воды. Особенно сильное влияние в этом направлении оказывают пленки из продукта I (рисунок, а, кривая 3), при наличии которых покрытие из ПЭ сохраняет исходную высокую адгезионную прочность после длительного пребывания образцов в воде (10 суток). При нанесении пленки из продукта II стабилизация адгезионных свойств в условиях воздействия воды также имеет место, но в гораздо меньшей степени (рисунок, а, кривая 2). Покрытия на контрольных образцах полностью утрачивают адгезионные свойства уже после 36 час. пребывания в воде.

Зависимость прочности на расслаивание соединений из ПЭ и Al от длительности воздействия воды и вида предварительной подготовки поверхности металла для сульфохромированного (а) и исходного (б) металла:

1 — необработанный образец; образцы обработаны γ - аминопропилтриэтоксисиланом (2); толуилендиизоцианатом (3) и олеиновой кислотой (4)



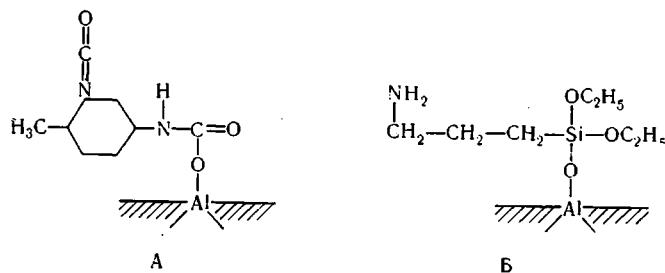
Сульфохромирование поверхности Al приблизительно в 1,5 раза повышает исходную адгезионную прочность покрытий из ПЭ к Al и значительно увеличивает стабильность адгезионных свойств при воздействии воды (рисунок, б, кривая 1) в сравнении с контрольными образцами, протертыми бензином (рисунок, а, кривая 1). При нанесении на сульфохромированную поверхность Al подслоя из адгезионно-активных веществ происходит дополнительное улучшение адгезии покрытий из ПЭ (рисунок, б, кривые 2–4). Подслой из продуктов I и II повышает исходную адгезию в 1,5–1,7 раза. При этом высокое сопротивление сохраняется без изменения после пребывания образцов в воде в течение 10 суток (кривые 2 и 3).

Наличие на поверхности сульфохромированного Al мономолекулярной хемосорбированной пленки олеиновой кислоты (рисунок, б, кривая 4) повышает исходную адгезионную прочность образцов незначительно. Однако достигнутая прочность сохраняется при длительном воздействии на образцы воды (10 суток).

Водостойкость описанных выше систем была испытана также при действии на них воды при температуре ее кипения. При этом на контрольных образцах без подслоя уже через 2 часа наблюдалось отслаивание покрытий. Образцы с подслоем из продуктов I и II сохраняли адгезионные свойства практически на исходном уровне после 20 час. воздействия кипящей воды.

Таким образом, предварительная обработка поверхности алюминия адгезионно-активными продуктами не только повышает исходную адгезию ПЭ к металлу, но и значительно увеличивает стабильность адгезионных свойств системы в условиях воздействия воды. Наибольшей адгезионной активностью обладают модифицирующие слои из продукта I. Нанесение тонких пленок из продуктов I и II на поверхность стали и магниевого сплава, согласно полученным нами данным, также повышает адгезию покрытий из ПЭ. Покрытия наносили вихревым или электростатическим методом.

Повышение исходной адгезии и стабилизация адгезионных свойств покрытий из ПЭ на металле при наличии адгезионно-активного подслоя связано, по нашему мнению, с образованием ковалентных адгезионных связей в системе. Молекулы подслоя вначале хемосорбируются на поверхности металла. В случае толуилендиизоцианата или γ -аминопропилтриэтоксисилана, нанесенных на Al, поверхностные соединения могут быть изображены схемами А и Б.



В этих соединениях одна валентность атома алюминия затрачивается на связь с молекулой адгезионно-активного продукта, а остальные две — на связи с решеткой окисла или самого металла. В процессе формирования полимерного покрытия при выбранном режиме термообработки (240°, 3—5 мин.) является весьма вероятным образование химических связей между макромолекулами ПЭ и поверхностными соединениями на алюминии, изображенных выше. Эти связи могут возникнуть, например, при взаимодействии активных групп в поверхностном соединении с кислородосодержащими группами макромолекул ПЭ, которые образуются при нагреве покрытия в присутствии кислорода воздуха. Механизм улучшения адгезии ПЭ к Al, обработанному олеиновой кислотой, был рассмотрен нами ранее [1].

Выводы

1. Описаны способы повышения адгезии покрытий из полиэтилена к алюминию, нанесенных методом вихревого напыления, путем обработки поверхности металла адгезионно-активными продуктами (толуилендиизоцианат, γ -аминопропилтриэтоксисилан и олеиновая кислота).

2. Подобное модифицирование поверхности Al в 1,5—2,0 раза повышает исходную адгезионную прочность покрытий и приводит к значи-

тельному улучшению стабильности адгезионных свойств системы при длительном воздействии воды.

3. Рассмотрен механизм повышения стабильности адгезионных свойств в системе полиэтилен — металл.

Поступила в редакцию
7 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Виноградова, А. Я. Королев, Высокомолек. соед., Б11, 126, 1969.
2. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Докл. АН СССР, 159, 865, 1964.
3. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Р. В. Артамонова, Докл. АН СССР, 177, 1138, 1967.
4. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Р. В. Артамонова, Докл. АН СССР, 178, 141, 1968.
5. H. I. Schöniger, J. Polymer Sci., A1, 2343, 1963.

УДК 66.095.26:678.675-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТАМОВ ГЕКСАГИДРО-*n* и *m*-АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

*A. B. Волохина, A. C. Харитонова, L. M. Рыженко,
Г. И. Кудрявцев*

Изучение полимеризации бициклического лактама гексагидро-*n*-аминообензойной кислоты (*n*-лактама) позволило определить условия получения высокомолекулярного волокнообразующего поли-4-циклогексанамида. Настоящая работа посвящена изучению условий полимеризации лактама гексагидро-*m*-аминобензойной кислоты (*m*-лактама), а также совместной полимеризации *n*- и *m*-лактамов.

Бициклические лактамы получали гидрированием *n*- или *m*-аминобензойных кислот в водном 15%-ном растворе над двуокисью рутения (2% металлического рутения от веса кислоты) при 60° и давлении водорода 100–120 ат и последующей дегидратацией гидрированных аминокислот согласно [1]. Лактамы очищали перекристаллизацией на смеси гексана и этилацетата (в соотношении 10 : 15) и бензина с т. кип. 95–105°. Температура плавления *n*-лактама 194–195°, а *m*-лактама 195–196° (по литературным данным т. пл. *n*-лактама равна 191–192° [2] и 195–196° [3], а *m*-лактама 195–197° [3]). Мономеры тщательно высушивали в вакууме над фосфорным ангидридом.

Полимеризацию и сополимеризацию лактамов проводили в условиях, описанных ранее [4]. Проведенными опытами было показано, что максимальные выходы полициклогексанамидов и максимальные значения характеристических вязкостей ($[\eta]$) достигаются при следующих оптимальных количествах катализаторов: калий металлический – 1 мол.% и N-ацетил-ε-капролактам – 0,25 мол.%. В результате гомополимеризации *m*-лактама и сополимеризации обоих лактамов в мольном соотношении 30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30 образуются стеклообразные продукты, которые не плавятся до 400°. Выше этой температуры начинается разложение полимеров. Таким образом, как и в случае *n*-лактама, образование исследуемых полимеров протекает в твердой фазе. Степени конверсии мономеров в полимер определяли экстракцией кипящей водой. Характеристические вязкости полимеров измеряли в растворах в конц. H_2SO_4 . Термомеханические кривые снимали при нагрузке 5,5 кГ/см² на приборе [5].

На рис. 1 представлены зависимости максимальных выходов полициклогексанамидов и $[\eta]$ от мольного состава исходной смеси лактамов и от температуры опыта.

Как видно из рисунка, степени превращения *m*-лактама и смеси *m*- и *n*-лактамов в полимер мало изменяются при изменении состава смеси до состава 70 : 30 и уменьшаются с повышением температуры опыта. Ана-