

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1971

УДК 678.742:620.179.4:669.1

О ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ СИСТЕМЫ НАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН — СТАЛЬ

М. М. Калнинъ, Е. О. Метнице, В. П. Карливан

Существенная роль термоокисления полиэтилена, катализируемого поверхностью субстрата, а, возможно, и наполнителя, в образовании адгезионной связи между наполненным полиэтиленом и металлом отмечалась неоднократно [1—3]. Предполагалось, что при введении в полиэтилен ряда наполнителей достигается значительное улучшение условий его поверхностного термоокисления в процессе термического контактирования с металлом. Увеличением содержания полярных кислородсодержащих групп на поверхности адгезива предлагалось объяснить рост прочности адгезионной связи полиэтилена с металлами при увеличении степени наполнения. Обоснованность этого представления о механизме адгезионного взаимодействия полиэтилена с металлами была недавно подтверждена в работе [4] при исследовании адгезионного взаимодействия в условиях, когда возможно интенсивное термоокисление полиэтилена (наплавление порошкообразного полимера на поверхность металла).

Задачей данной работы явилось рассмотрение температурно-временных зависимостей возникновения адгезионной связи наполненного и ненаполненного полиэтилена со сталью, отличающейся степенью развития и активности поверхности.

Экспериментальная часть

В качестве адгезива применяли наполненный тальком (10 об. %, эквивалентный радиус частиц 3,5 мк, степень полидисперсности 0,07) и ненаполненный полиэтилен низкой плотности (П 2020Т). Введение наполнителя осуществляли на лабораторных микровальцах [5].

В качестве субстрата применяли стальную холоднокатанную фольгу (08 КП) толщиной 70 мк. Электрохимическое обезжиривание и травление поверхности фольги осуществляли как в работе [5].

Получение адгезионных образцов и определение прочности адгезионной связи по принципу расслаивания проводили как в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Зависимость прочности адгезионной связи, оцениваемой по значению сопротивления расслаиванию, от времени контакта при различных температурах для исследованных систем представлена на рис. 1.

Для всех исследованных систем характерно увеличение сопротивления расслаиванию с ростом продолжительности контакта. С повышением температуры контактирования возрастает скорость достижения определенного уровня сопротивления расслаиванию A_{\max} , характерного для каждой системы. Значение A_{\max} существенно возрастает в ряду полиэтилен — сталь (ПЭ — С), полиэтилен — сталь травленая (ПЭ — СТ), наполненный полиэтилен — сталь (ПЭН — С), наполненный полиэтилен — сталь травленая (ПЭН — СТ) и составляет соответственно 260, 460, 1340 и 1800 г/см.

Скорость увеличения прочности адгезионной связи в начальный период контактирования в данном ряду возрастает более чем на два порядка.

При сравнении систем с одинаковой развитостью поверхности стали видно, что время, необходимое для достижения A_{\max} , значительно меньше для систем, включающих наполненный полимер; значение этого времени уменьшается с переходом от электрохимически обезжиренной к травленой поверхности стали для одного и того же адгезива.

Для адгезионных образцов, полученных при высоких значениях температуры контактирования, характерен смешанный или даже когезионный

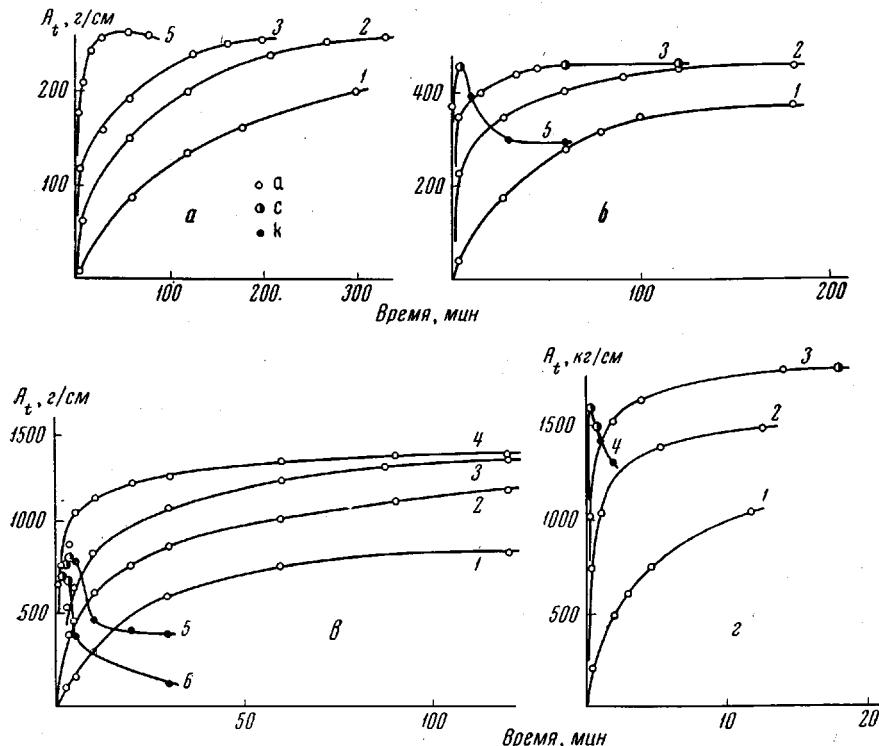


Рис. 1. Изменение сопротивления расслаиванию систем: ненаполненный полиэтилен — сталь (а), ненаполненный полиэтилен — сталь травленая (б), наполненный полиэтилен — сталь (в), наполненный полиэтилен — сталь травленая (г) в зависимости от температуры контактирования: 1 — 110, 2 — 140, 3 — 180, 4 — 200, 5 — 250 и 6 — 300°; а — адгезионный, с — смешанный, к — когезионный характер разрушения адгезионных образцов

характер разрушения адгезионной связи. Значения температур, при которых это обнаруживается, составляют для систем: ПЭ — С — 300, ПЭ — СТ — 250, ПЭН — С — 250 и ПЭН — СТ — 200°.

Полученные результаты подтверждают правильность представления о термоокислительном механизме адгезионного взаимодействия исследуемых систем. Степень поверхностного окисления адгезива должна обуславливаться, по-видимому, количеством захваченного на межфазной границе кислорода воздуха в начальный период контактирования*, каталитической активностью поверхности субстрата и скоростью образования адгезионного контакта. Последняя обеспечивает определенную степень окисления адгезива до образования адгезионного контакта.

* Доступ кислорода на межфазную поверхность извне в процессе контактирования исключался, так как адгезионные образцы представляли собой систему стальная фольга — адгезив — фольга.

Травление поверхности стали должно вести к изменению первых двух факторов, а введение наполнителя в полизтилен — первого и третьего факторов в направлении роста степени поверхностного термоокисления. При достаточной степени проявления поверхностного окисления скорость роста прочности адгезионной связи во времени и достигаемые максимальные значения прочности связи, вероятно, должны в большей мере обуславливаться числом связей между возникшими в процессе термоокисления полярными группами полизтилена и соединениями поверхности металла, чем значением площади адгезионного контакта. Благодаря этому, адгезия полизтилена к стали возрастает с увеличением степени наполнения, несмотря на уменьшение скорости растекания и предельных значений площади контакта [2]. Следовательно, рост значений A_{\max} и скорости увеличения адгезии в данном ряду исследованных систем можно объяснить увеличением степени поверхностного окисления.

Следует, однако, отметить, что интенсивное поверхностное окисление, сопровождающееся деструкцией полимера и выделением летучих, может вызывать уменьшение когезионной прочности поверхностных слоев адгезива. Именно этим следует объяснить когезионный характер разрушения адгезионных соединений, полученных при высоких температурах контактирования. Существенно также то, что когезионное разрушение обнаруживается при более низких температурах у систем, для которых предполагается высокая степень поверхностного термоокисления адгезива.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что поверхностное термоокисление является важной составляющей процесса адгезионного взаимодействия. Казалось возможным показать рост удельного веса поверхностного термоокисления в суммарном процессе возникновения адгезионной связи сравнением значений энергии активации суммарного процесса для исследованного ряда систем.

Справедливо считать, что прочность адгезионной связи, оцениваемая значением сопротивления расслаивания A_i для определенного значения продолжительности контактирования t при заданной температуре контактирования, пропорциональна количеству (концентрации) возникших за время t адсорбционных связей между макромолекулами адгезива и поверхностными соединениями металла. Максимальное количество таких связей соответствует прочности адгезионной связи A_{\max} [7]. Следовательно, скорость суммарного процесса возникновения адгезионной связи v_i к моменту t может быть записана как скорость процесса n -го порядка [8], пропорциональная количеству не вступивших ко времени t во взаимодействие функциональных групп поверхности адгезива и субстрата

$$v_i = k(A_{\max} - A_i)^n$$

На рис. 2 представлена логарифмическая форма уравнения скорости процесса для всех исследованных систем, полученная графическим дифференцированием зависимостей $A_{\max} - A_i = f(t)$, построенных, исходя из зависимостей $A_i = f(t)$ по рис. 1, для 4–5 начальных экспериментальных точек. Как видно из рис. 2, точки для отдельных систем достаточно хорошо ложатся на взаимопараллельные прямые, что свидетельствует, во-первых, о постоянстве константы скорости процесса во времени при заданной температуре контактирования, и во-вторых, о постоянстве порядка во всем исследованном интервале температур.

В табл. 1 представлены значения константы скорости k (для разных температур контактирования) и порядка суммарного процесса n образования адгезионной связи для исследованных систем.

Значения n возрастают в том же ряду систем, что и скорость процесса в начальный период контактирования (рис. 2). Ощущимый рост при переходе от одной системы к другой свидетельствует о существенных изменениях в механизме самого процесса.

Исходя из данных рис. 3 и табл. 2, видно, что энергия активации E процесса возникновения адгезионной связи увеличивается в аналогичном ряду исследованных систем.

Это, по-видимому, свидетельствует о росте удельного веса термоокислительных процессов (имеющих энергию активации в пределах от 25 до 35 ккал/моль [9]) в суммарном процессе адгезионного взаимодействия.

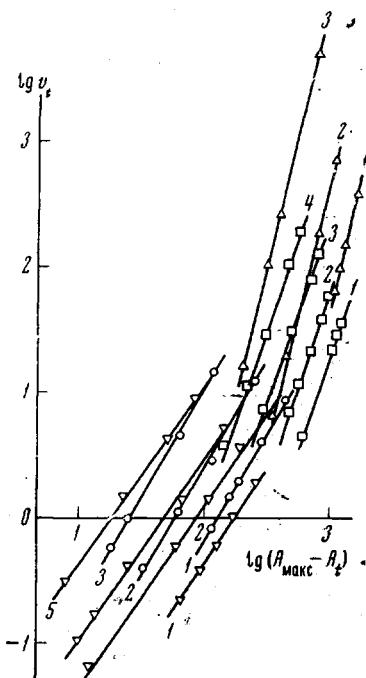


Рис. 2. Зависимость $\lg v_t$ от $\lg (A_{\max} - A_t)$ для систем: ПЭ — С, ПЭ — СТ, ПЭН — С, ПЭН — СТ; 1 — 110, 2 — 140, 3 — 180, 4 — 200, 5 — 250°

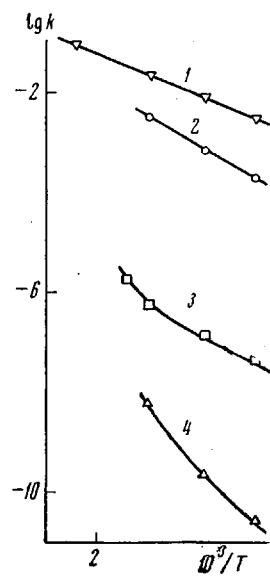


Рис. 3. Температурная зависимость $\lg k$ для систем: ПЭ — С (1), ПЭ — СТ (2), ПЭН — С (3), ПЭН — СТ (4)

Исходя из значений E , роль поверхностного термоокисления для системы ПЭ — С должна быть незначительна. Рассчитанные нами значения E для системы ПЭ — С существенно меньше, чем полученные для аналогичной системы в работе [10]. Однако в названной работе получение адгезионной связи осуществлялось методом контактной термонапплавки порошко-

Таблица 1

Значения k и n процесса образования адгезионной связи для исследованных систем в зависимости от температуры контактирования

Система	Значения $\lg k$ при температурах контактирования, °С					n
	110	140	180	200	250	
ПЭ — С	-2,5	-2,1	-1,7	—	-1,1	1,5
ПЭ — СТ	-3,7	-3,1	-2,5	—	—	1,8
ПЭН — С	-7,4	-6,9	-6,3	-5,7	—	3,0
ПЭН — СТ	-10,6	-9,7	-8,2	—	—	4,2

образного полиэтилена. В таких условиях поверхностью раздела захватывается большее количество воздуха, чем при термическом контактировании монолитного адгезива, что обеспечивает высокую интенсивность тер-

моокисления. Существенная роль термоокисления в процессе адгезионного взаимодействия при контакте порошкообразного полиэтилена с металлом показана нами в работе [11].

Обращает на себя внимание факт увеличения энергии активации с ростом температуры контактирования для систем, включающих наполненный полиэтилен. Это можно объяснить ростом удельного веса процесса термоокисления в суммарном процессе адгезионного взаимодействия с увеличе-

Таблица 2

Вычисленные значения энергии активации E суммарного процесса возникновения адгезионной связи для исследованных систем

Система	E , ккал/моль в интервалах температур, °C			
	110—140	140—180	180—200	200—250
ПЭ — С	9,7	9,5	9,6	9,6
ПЭ — СТ	13,8	13,6 *	—	—
ПЭН — С	12,5	12,9	26,8 *	—
ПЭН — СТ	22,6	31,0 *	—	—

* Определить значение E для более высоких температур контактирования не представлялось возможным, так как для адгезионных образцов, полученных при этих температурах, преобладал смешанный и когезионный характер разрушения.

нием температуры. Судя по значениям k и E для наполненных систем, термоокисление адгезива с последующей сорбцией полярных групп на поверхности металла в интервале температур 140—200° является преобладающим процессом, определяющим характер адгезионного взаимодействия этих систем.

Выводы

1. Скорость увеличения прочности адгезионной связи во времени в процессе термического контактирования системы полиэтилен — сталь возрастает более чем на два порядка при введении в полимер наполнителя (тальк) и увеличения активности и удельной поверхности стали травлением. Одновременно более чем в 6 раз возрастает максимальное значение прочности адгезионной связи.

2. Наблюдаемое явление предлагается объяснить увеличением роли поверхностного термоокисления адгезива в процессе возникновения адгезионной связи, что подтверждается значениями энергий активации суммарного процесса адгезионного взаимодействия, рассчитанными по температурно-временным зависимостям процесса.

Рижский политехнический
институт

Поступила в редакцию
23 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

- М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер, Высокомолек. соед., А9, 2178, 1967.
- М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер, Е. О. Метнице, Высокомолек. соед., А9, 2676, 1967.
- М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Конференция «Адгезия и прочность адгезионных соединений», Москва, 1968, стр. 75.
- K. Bright, B. W. Malpass, Europ. Polymer J., 4, 431, 1968.
- М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Е. Я. Бабре, И. Г. Шкестере, Механика полимеров, 1966, 245.
- М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер, Ученые записки Рижского политехнического ин-та, 27, 53, 1967.

7. W. M. Bright, Symposium «Adhesion and adhesives», Fundamental and Practice, London, 1954.
 8. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966, стр. 15.
 9. J. E. Wilson, Industr. and Engng Chem., 47, 2201, 1955.
 10. А. Т. Санжаровский, М. С. Дыльков, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 6, 17.
 11. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Высокомолек. соед., A10, 2335, 1968.
-

CONCERNING THE TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF ADHESIVE BOND FORMATION OF A FILLED POLYETHYLENE—STEEL SYSTEM

M. M. Kalnin, E. O. Metnietsse, V. P. Karlivan

Summary

The time dependence of adhesion bond strengthening becomes one hundred times more pronounced if a filler such as talc is added and the depth and surface of the corroded steel surface are increased. Simultaneously the maximum value of the adhesion bond strength is increased more than six times. This phenomenon is explained by the increased role of surface of thermooxidation of the adhesive during the formation of the adhesive bond. This explanation is supported by the activation energy values which characterize the process of adhesive bond formation as a whole, calculated from temperature-time dependencies of the process.
