Том (А) XV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1973 № 12

УДК 541.64:669.140

ВЛИЯНИЕ ФОТОСТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЕГО АДГЕЗИЮ К СТАЛИ

В. Л. Вакула, Э. Б. Орлов

Протекающие в процессе фотостарения изменения надмолекулярной структуры, заключающиеся в упорядочении ее, сопровождаются химическими изменениями, связанными с ростом кислородсодержащих, в частности карбонильных, групп. Как показано в работе, экстремальный характер зависимости прочности адгезионных соединений полиэтилен (ПЭ) — сталь от степени окисления полимера обусловливается поверхностной сшивкой макромолекул и ограничением их подвижности.

Рост концентрации кислородсодержащих групп на поверхности ПЭ, способствующий межкристаллитной пластификации и понижающий поверхностью микротвердость, с одной стороны, повышает взаимодействие макрорадикалов, несущих адсорбционноспособные группы с поверхностью субстрата, с другой. Падение адгезионной прочности при высоких степенях окисления полимера объясняется ухудшением когезионной прочности ПЭ, подвергнутого облучению УФ-светом.

Известно, что введение в полимер различных функциональных, и в частности кислородсодержащих, групп приводит к повышению его адгезионной способности [1].

Рядом исследователей [2–8] показано, что прочная связь между полиэтиленом (ПЭ) и субстратом с высокой поверхностной энергией (например, сталью) может быть получена только при условии протекания на межфазной поверхности окислительных процессов. В результате этого на поверхности раздела адгезив – субстрат образуются кислородсодержащие группы, главным образом, карбонильные, наличие которых и служит основной причиной повышения адгезии ПЭ к стали. Описываются различные приемы и методы, приводящие к образованию кислородсодержащих адсорбционноспособных групп на поверхности раздела: в результате термического воздействия при нанесении ПЭ на поверхность субстрата на воздухе [2], обработки поверхности ПЭ хромовой смесью [4, 8] или добавления небольших количеств обработанного таким образом полимера в необработанный [7], введения в полимер наполнителей, катализирующих реакции на границе раздела [3].

Однако в этих работах не учитывается кинетический характер формирования адгезионного соединения и, в частности, не рассматриваются процессы, сопровождающие образование единичных межмолекулярных связей на границе раздела адгезив – субстрат.

Весьма удобным объектом такого исследования является ПЭ, подвергнутый фотостарению, поскольку в нем можно легко контролировать концентрацию образующихся при фотостарении кислородсодержащих групп [9]. Кроме того протекание при фотостарении ПЭ радикальных процессов позволяет исследовать влияние на адгезию подвижности макрорадикалов, несущих активные кислородсодержащие группы.

С целью более глубокого понимания процессов, происходящих при образовании адгезионной связи между подвергнутым фотостарению ПЭ и субстратом (сталью), проводили также исследование механизма фотостарения ПЭ.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили нестабилизованные пленки ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки ПЭ-2020, подвергнутые УФ-облучению в течение различного времени по методике [9].

Изменения химической структуры полимера, происходящие в процессе фотостарения пленок, оценивали по ИК-спектрам, снятым на спектрофотометре ИКС-14 и обработанным по методике [9], а также по УФ-спектрам, полученным на спектрофотометре СФ-4. Кинетика образования кислородсодержащих групп и двойных свя-

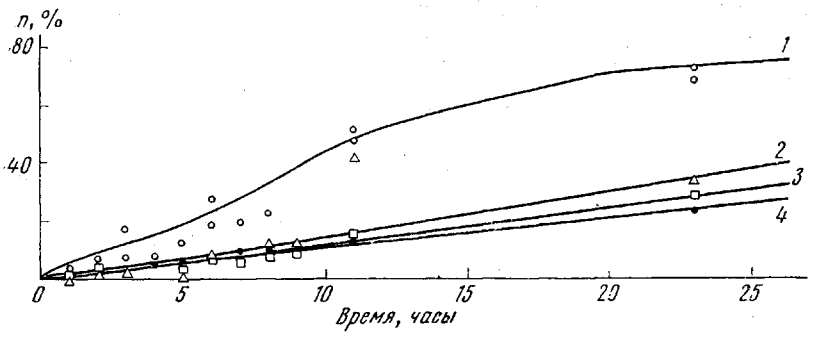

Рис. 1. Зависимость степени окисления n ПЭ от продолжительности фотостарения в области поглощения карбонильных (*1*), карбоксильных (*2*), гидроксильных (*3*) групп и двойных связей (*4*)

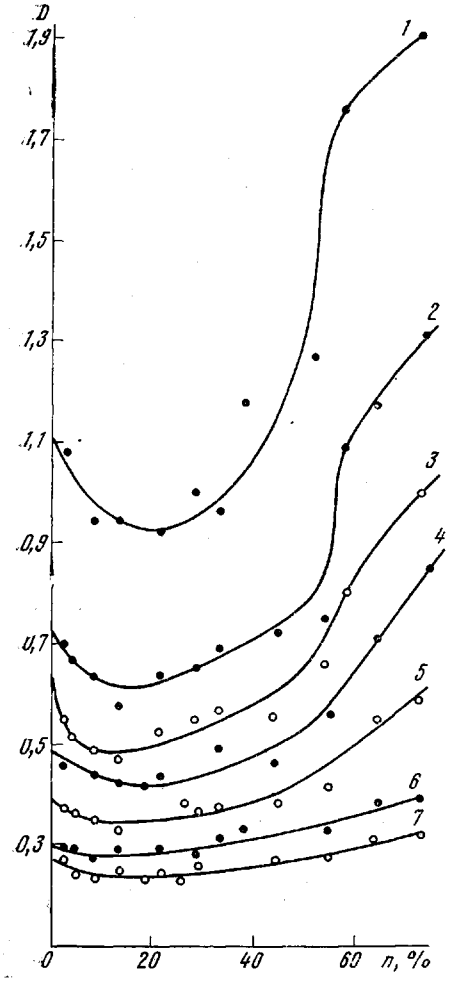

Рис. 2

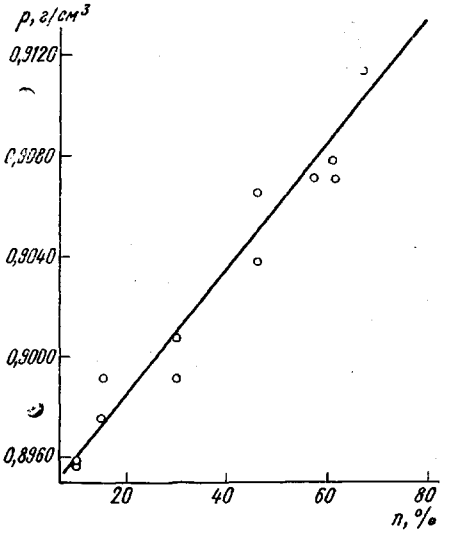

Рис. 3

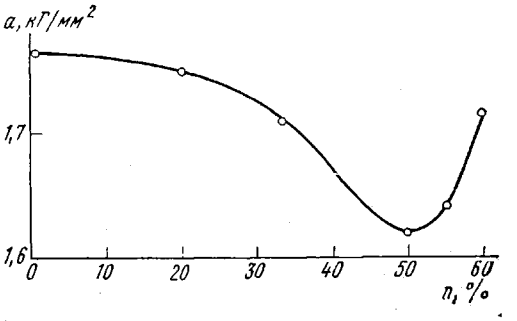

Рис. 4

Рис. 2. Зависимость оптической плотности пленок ПЭ от n при λ=220 (*1*), 240 (*2*), 260 (*3*), 280 (*4*), 300 (*5*), 320 (*6*), 350 *нм* (*7*)

Рис. 3. Зависимость плотности пленок ПЭ от n

Рис. 4. Зависимость микротвердости ПЭ a от продолжительности фотостарения

зей в пленках ПЭ, подвергаемых фотостарению, представлена на рис. 1. Следует отметить, что с увеличением продолжительности фотостарения до 25 час. степень окисления достигала 80%. Увеличение количества кислородсодержащих групп в объеме полимера при фотостарении сопровождалось изменением светопоглощения в УФ-диапазоне спектра (рис. 2).

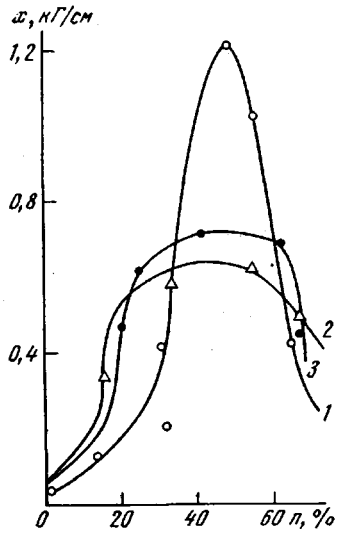

Рис. 5. Зависимость сопротивления расслаиванию x адгезионных соединений ПЭ – сталь от степени окисления ПЭ при температурах контакта 140 (*1*), 160 (*2*) и 180° (*3*)

Плотность ρ ПЭ, подвергнутого фотостарению до различной степени окисления, определяли усовершенствованным титрационным экспресс-методом [10] (рис. 3). Об изменении поверхностных свойств облученного УФ-светом полимера судили по его микротвердости, которую определяли на твердомере ПМТ-3 согласно методике [11] (рис. 4).

Адгезионные соединения образцов окисленный ПЭ – сталь получали сваркой окисленных пленок ПЭ с тщательно обезжиренной бензином и ацетоном стальной фольгой марки 08КП толщиной 30 *мкм* на приспособлении для термоимпульсной сварки. Продолжительность сварки стальной фольги с пленками ПЭ составляла 40 сек., давление – 0,3 *кГ/см²*, напряжение – 30 *в*, температура 140, 160 и 180°. Полученные сварные соединения испытывали на расслаивание на разрывной универсальной машине при скорости раздвижения зажимов 200 *мм/мин* (рис. 5). Адгезионные соединения при испытании в основном отслаивались от стальной фольги по месту сварки, а образцы, полученные с применением пленок ПЭ, окисленных более 50%, разрушали путем когезионного обрыва пленки ПЭ.

Результаты и их обсуждение

Механизм фотостарения полиэтилена. Принято считать [12], что первичным фотохимическим актом светового старения полимеров является химическое превращение возбужденной в результате поглощения света макромолекулы с образованием одного или нескольких первичных продуктов. При этом предполагается, что центрами инициирования фотостарения могут быть карбонильные группы и двойные связи, возникающие в полимере, например в ПЭ, в процессе полимеризации и переработки [13].

При дальнейшем фотостарении происходит увеличение концентрации кислородсодержащих, в частности карбонильных, групп по следующему механизму:

$$\sim CH_2-CH_2\sim \xrightarrow[h\nu]{O_2} \sim CH_2-CH-COOH \rightarrow \sim CH_2-CO\sim$$

Согласно таким представлениям, в процессе фотостарения должно происходить монотонное накопление карбонильных групп. Действительно, данные ИК-спектроскопии показывают (рис. 1), что содержание кислородсодержащих групп в полимере возрастает по мере окисления ПЭ. Однако проведенные в работе исследования УФ-спектров окисленных пленок свидетельствуют о более сложном характере изменений, происходящих при фотостарении ПЭ. Как видно из рис. 2, оптическая плотность D пленок ПЭ, подвергнутых слабому (не более чем до 20%) окислению, падает, причем это падение становится особенно заметным при смещении в коротковолновую часть УФ-спектра. Это указывает на то, что инициирование фотостарения вряд ли можно описать простой схемой, учитывающей лишь химические изменения полимера. Первоначальному фотохимическому акту (собственно инициированию), приводящему к последующим изменениям химической структуры полимера (накоплению кислородсодержащих групп, образованию радикалов и их рекомбинации), предшествуют сложные физические процессы, выражающиеся, очевидно, в изменении надмолекулярной структуры полимера. (В литературе имеются указания на то, что с из-

вестной степенью осторожности УФ-спектры полимеров могут быть использованы для суждения об изменении их структуры [14].)

При облучении полимера УФ-светом происходит преобразование энергии квантов света в тепло, под действием которого полимер размягчается, изменяя свою кристаллическую структуру. Одновременно повышение температуры облегчает десорбцию молекул кислорода, адсорбированных на поверхностях отдельных кристаллических структур, и ускоряет диффузию кислорода к участкам, в которых в дальнейшем образуются гидроперекиси, а затем, после их распада, и вторичные кислородсодержащие группы.

Упорядочение надмолекулярной структуры ПЭ и накопление в нем перекисных групп происходит, очевидно, для образцов полимера, окисленного не более чем на 20%. При более сильном окислении (до ~40—50%) возникающие гидроперекиси разрушаются с образованием макрорадикалов, которые быстро гибнут, вызывая деструкцию полимера в аморфной части. Этот процесс приводит к своеобразной межкристаллитной (межпачечной) пластификации [16], которая проявляется не только в повышении оптической плотности образцов (рис. 2), но также и в падении микротвердости полимера (рис. 4).

При увеличении степени окисления ПЭ выше 40—50% образцы полимера достигают первоначальных значений оптической плотности (для исходного неокисленного ПЭ), а их микротвердость повышается. Это объясняется, по-видимому, дальнейшим ростом содержания кислородсодержащих, в частности карбонильных, групп, который сопровождается преобладанием сшивания полимера над его деструкцией, по крайней мере в поверхностных слоях полимера.

На структурирование ПЭ указывает и монотонное увеличение плотности окисленных образцов (рис. 3). Однако это повышение плотности может быть связано также с увеличением степени кристалличности полимера вследствие деструктивной кристаллизации [13]. Следует заметить, что мнение о том, что структурирование ПЭ, подвергаемого фотостарению при невысоких температурах, протекает на первых стадиях облучения, маловероятно. Любая последующая операция с обработанным таким образом полимером (определение нерастворимого остатка, температуры плавления, свариваемости и т. д.), после проведения которой приходят к выводу о его структурировании, связана с тепловым воздействием на окисленный до той или иной степени полимер, которое, безусловно, сказывается на химической структуре полимера.

Одним из факторов, инициирующих и ускоряющих процесс фотостарения ПЭ, может также служить происходящее при УФ-облучении озонирование воздуха, находящегося как на поверхности полимера, так и в его объеме.

Конечно, разделение фотостарения ПЭ на отдельные стадии в известной мере условно, поскольку описанные выше процессы могут протекать одновременно. Однако оно свидетельствует о чрезвычайной сложности процесса фотостарения ПЭ и о необходимости учитывать как химические, так и физические изменения структуры полимера, происходящие при фотостарении.

Влияние фотостарения ПЭ на его адгезионную способность к стали. Как видно из рис. 5, изменение прочности адгезионных соединений ПЭ — сталь имеет экстремальный характер: прочность возрастает при увеличении степени окисления ПЭ до 45—50%, а затем падает. Следует отметить, что прочность при этом максимальна в случае соединений, полученных при минимальной из использованных температур контакта (140°).

Интересно отметить, что положение максимума на кривых прочности практически совпадает с его положением на кривых зависимости микротвердости от степени окисления (рис. 4) и зависимости площади фактического контакта от степени окисления [16].

Такой характер зависимостей прочности адгезионных соединений ПЭ — сталь от степени окисления ПЭ объясняется совместным действием двух факторов: числом адсорбционно-активных центров макрорадикалов или сегментов макромолекул, несущих адсорбционно-способные кислородсодержащие группы, и степенью подвижности этих радикалов или сегментов. В процессе фотостарения и последующей термообработки при создании адгезионного соединения полимер — металл происходит интенсивное образование кислородсодержащих, и в частности, карбонильных групп. Однако образование единичных связей адгезив — субстрат зависит как от вероятности взаимодействия макрорадикалов с поверхностью субстрата, так и от вероятности взаимодействия (рекомбинации) этих радикалов между собой. Конечно, оба эти процесса в свою очередь контролируются в основном подвижностью макрорадикалов. Соотношение между вероятностью образования связей адгезив — субстрат и взаимной рекомбинации радикалов, в результате которой уменьшается их концентрация на поверхности раздела, зависит как от степени окисления (фотостарения) полимера, так и от условий образования адгезионного соединения. Первый процесс — образование связи адгезив — субстрат — преобладает при сравнительно невысоком окислении полимера и мягких условиях образования связи, например при пониженной температуре контакта; второй — рекомбинация радикалов — при более продолжительном фотостарении и повышенных температурах формирования контакта. Конкуренция этих процессов неизбежно приводит к появлению точки перегиба на кривых зависимости прочности связи от степени окисления ПЭ.

Установлению более сильного адсорбционного взаимодействия физической или химической природы, наблюдаемого для слабоокисленного полимера и при невысоких температурах контакта, способствуют более благоприятные в этих случаях физические свойства поверхности полимера (в частности, его меньшая микротвердость), что приводит к увеличению площади фактического контакта между адгезивом и субстратом.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Кардашов, В. Л. Вакула, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **14**, 4, 1969.
2. F. J. Bockhoff, E. T. McDonael, J. E. Rutzler, Industr. and Engng Chem., **50**, 928, 1958.
3. М. М. Калнинь, Диссертация, 1967.
4. K. Bright, B. W. Malpass, Europ. Polymer J., **4**, 431, 1968.
5. J. M. Sykes, T. P. Hoar, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 1385, 1969.
6. K. Nakao, M. Nishinchi, J. Adhesion Soc. Japan, **2**, 247, 1966.
7. K. Nakao, J. Adhesion Soc. Japan, **6**, 283, 1970.
8. А. А. Берлин, С. Ф. Булачева, Ю. Л. Морозов, Пласт. массы, 1962, № 10, 3.
9. В. Л. Вакула, Э. Б. Орлов, Высокомолек. соед., **A12**, 2662, 1970.
10. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Заводск. лаб., **28**, 205, 1962.
11. Д. Ф. Каган, Л. А. Попова, Заводск. лаб., **36**, 1391, 1970.
12. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
13. Ю. Л. Ершов, С. И. Кузина, М. Б. Нейман, Успехи химии, **39**, 289, 1969.
14. M. Tryon, E. Harowitz, Analytical Chemistry of Polymers, by G. Kline, II, 1962, p. 269.
15. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. И. Ананьева, Докл. АН СССР, **135**, 357, 1960.
16. В. Л. Вакула, Э. Б. Орлов, Н. А. Константинова, Н. В. Канатчикова, В. В. Лаврентьев, Высокомолек. соед., **A13**, 1767, 1971.