

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, деструкция полимера в присутствии индивидуальных I и II протекает с большой скоростью (кривые 1). Добавление II в полимер, содержащий постоянную концентрацию I, приводит к быстрому понижению скорости деструкции до некоторого предела, после чего увеличение концентрации II лишь удлиняет время медленной деструкции (рис. 1, а, б). Наоборот, при добавлении I к полимеру, содержащему постоянную концентрацию II, скорость деструкции снижается тем сильнее, чем выше концентрация I (рис. 1, в, г).

Окислительная деструкция полипропилена сопровождается деполимеризацией. Скорость деполимеризации (рис. 2) при стационарном окислении невелика: при концентрациях I и II по 0,01 моль/кг скорость образования пропилена равна $2 \cdot 10^{-10}$ моль/кг·сек, т. е. на 3000 разрывов полимерной цепи образуется в среднем одна молекула пропилена. Одновременно с пропиленом образуются этилен, изобутилен и метанол; скорости образования последних относятся к скорости образования пропилена как 5, 2 и 0,05 к 1 соответственно.

В конце периода индукции скорости деструкции и образования низкомолекулярных продуктов резко возрастают. На величину скорости деполимеризации после окончания периода индукции влияют остатки стабилизаторов: в образцах, стабилизованных смесями I и II, скорость образования пропилена всегда ниже, чем в случае использования индивидуальных антиоксидантов (ср. кривые 1 и 5 рис. 2 с кривыми 2 и 4). Ранее образование кислородсодержащих продуктов (кроме воды) в периоде индукции ингибированного окисления не регистрировалось.

Рассмотренные выше экспериментальные данные показывают, что переход от индивидуального антиоксиданта к смеси приводит не только к увеличению периода индукции, но и к уменьшению концентраций срединных и концевых макрорадикалов, которое приводит к снижению скорости деструкции полимера и особенно скорости образования летучих продуктов окисления.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б9, 352, 1967.
2. И. А. Шляпникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б14, 529, 1972.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
4. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б14, 526, 1972.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФОРЭТИЛЕНА

А. Я. Королев, Ф. К. Борисова

Особенностью политетрафорэтилена (ПТФЭ) является исключительно низкая адгезионная способность, затрудняющая прочное склеивание его с металлами и другими материалами. Значительное повышение адгезионной способности было достигнуто путем химического модифицирования поверхности ПТФЭ в натрий-нафталиновом комплексе [1], дисперсиях натрия в жидким аммиаке [2] или расплаве ацетата калия [3, 4], приводящего к образованию в поверхностном слое полимера адгезионноактивных функциональных групп (сопряженные и простые двойные связи, гидроксильные, карбоксильные и другие функциональные группы) [5].

Нами обнаружено, что на прочность склеивания ПТФЭ с модифицированной поверхностью существенное влияние оказывает ориентация и степень кристалличности полимера.

В работе использовали пленки ПТФЭ толщиной 0,1 мм. Повышение адгезионной способности проводили обработкой в натрий-нафталиновом комплексе в течение 2 мин. при 18–20° [5, 6]. Склейивание ПТФЭ с дуралюминием производили полиуретановым kleem ПУ-2, который отверждали при 105° в течение 4 час.

Адгезионная прочность при сдвиге $\sigma_{\text{сдв}}$ у неориентированных образцов оказалась значительно выше, чем у ориентированных. При этом двухосно-ориентированные образцы склеиваются прочнее, чем одноосно-ориентированные. Последние имели степень ориентации, равную 2,2, которую определяли

Влияние тепловой релаксации ориентированных пленок ПТФЭ на адгезионную прочность соединений с дуралюминием

Пленка	Охлаждение пленки после тепловой релаксации	$\sigma_{\text{сдв}}, \text{кГ/см}^2$
Одноосно-ориентированная	Быстрое	103
Двухосно-ориентированная	Медленное (40 град/час)	150
	То же	155

путем измерения линейных размеров до и после тепловой релаксации образцов при 350°. Степень ориентации двухосно-ориентированной пленки по длине и ширине — 1,64. Для неориентированной, двухосно- и одноосно-ориентированной пленки $\sigma_{\text{сдв}} = 166, 106$ и 68 кГ/см^2 соответственно.

Разрушение kleевых соединений из ориентированных пленок происходит преимущественно по границе модифицированный слой — основная масса полимера, а из неориентированной — наблюдается смешанный разрыв по kleю, ПТФЭ и границе модифицированный слой — основная масса полимера.

Причиной пониженной прочности соединений из ориентированных образцов являются образующиеся в модифицированном слое ПТФЭ трещины, обнаруженные при микроскопическом исследовании [7]. На этих дефектах происходит концентрация напряжений, что облегчает разрушение склеенных образцов. Ширина трещин на одноосно-ориентированных образцах порядка 1 мкм, глубина — 0,1 мкм и расстояние между трещинами — 10 мкм.

Тепловая релаксация одно- и двухосно-ориентированных образцов при 350° в течение 30 мин. перед обработкой в комплексе с последующим медленным охлаждением их в выключенном термошкафу в течение 4–5 час. позволяет получить kleевые соединения, приближающиеся по прочности к соединениям на неориентированном ПТФЭ (таблица). При быстром охлаждении нагретых ориентированных образцов погружением их в воду при 0° получаются несколько меньшие значения $\sigma_{\text{сдв}}$. Из этих данных следует, что повышенная степень кристалличности ПТФЭ способствует образованию более прочно связанного с основной массой полимера поверхностного модифицированного слоя в процессе обработки в комплексе.

На неориентированных образцах указанные микродефекты отсутствуют, и прочность kleевых соединений получается более высокой. Ослабление прочности kleевых соединений из ориентированного образца может быть отчасти обусловлено усадкой пленки при нагреве образцов до 105° в процессе отверждения kleя ПУ-2.

Растягивание модифицированного слоя на одноосно-ориентированной пленке происходит преимущественно в направлении, перпендикулярном к оси ориентации [7]. Поэтому здесь можно было ожидать различной проч-

ности склеивания в зависимости от взаимного расположения осей ориентации ПТФЭ и нагружения kleевых соединений при испытании на сдвиг. Эксперимент подтвердил сделанное предположение. Ниже приведено влияние взаимного расположения осей ориентации ПТФЭ и нагружения склеенных образцов на их адгезионную прочность.

Угол между направлениями ориентации и нагружения	0°	90°
σ _{сдв} , кГ/см ²	68	95

Это можно объяснить тем, что растягивающие внутренние напряжения в модифицированном слое, действующие в направлении ориентации и нагрузки склеенных образцов, облегчают их разрушение. Этому способствуют также трещины в модифицированном слое, на краях которых внешняя нагрузка и внутренние напряжения действуют в одном направлении. Когда нагрузжение образцов происходит под углом 90° к направлению ориентации, прочность получается более высокой. Двухосноориентированные пленки ПТФЭ при модификации также растрескиваются, однако образующиеся при этом трещины не ориентированы в каком-либо одном направлении.

Таким образом, адгезионная прочность kleевых соединений из пленок ПТФЭ с модифицированной поверхностью зависит от наличия и вида ориентации (одно- и двухосноориентированные), а также степени кристалличности полимера.

Поступила в редакцию
16 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Le Clair, W. H. Lobles, Industr. and Engng Chem., 50, 323, 1958.
2. J. Skeist, Mod. Plast., 33, 121, 1956.
3. А. Я. Королев, Сб. Клей и технология склеивания, под ред. Д. А. Кардашева, Оборонгиз, 1960, стр. 35.
4. А. Я. Королев, Сб. Адгезия и прочность адгезионных соединений, МДНТИ, 1968, стр. 14.
5. Ф. К. Борисова, Г. А. Галкин, А. В. Киселев, А. Я. Королев, В. И. Лыгин, Коллоидн. ж., 27, 320, 1965.
6. А. Я. Королев, С. К. Жеребков, Ф. К. Борисова, А. М. Медведева, Е. М. Гроздан, Пласт. массы, 1962, № 5, 37.
7. Ю. В. Жердев, А. Я. Королев, Пласт. массы, 1963, № 12, 35.