

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1974

УДК 541.64:621.792

АУТОГЕЗИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

A. Я. Королев, Ф. К. Борисова

Описано явление прочного слипания полиэтиленовых пленок с химически модифицированной (окисленной) поверхностью. Установлено, что самослипание наступает в результате процессов испарения воды, заполняющей тонкий зазор между слоями полимера в начале дублирования, набухания поверхностного модифицированного слоя и взаимодиффузии макромолекул полиэтилена или их сегментов из одного слоя в другой. Показана возможность прочного «склеивания» этим методом не только полиэтиленовых пленок друг с другом, но и полиэтиленовых пленок со стеклом и другими материалами. Рассмотрен механизм слипания.

Полиэтилен (ПЭ) относится к полимерам с низкой поверхностной энергией. Он обладает малой адгезионной способностью и плохо склеивается kleями на основе эпоксидных и фенолформальдегидных полимеров, полиуретанов и других высокомолекулярных соединений полярной природы. Критическое поверхностное напряжение ПЭ ниже, чем у названных полимеров, и составляет $31 \text{ эрг}/\text{см}^2$ [1]. Вследствие этого соединения из ПЭ и металлов или других твердых тел, склеенные указанными kleями, получаются весьма непрочными. Повышение адгезионной способности было достигнуто химическим модифицированием поверхности, заключающимся в образовании в поверхностном слое макромолекул ПЭ адгезионно-активных кислородсодержащих функциональных групп (ОН, СО, СООН и др.) [2–4]. С этой целью проводили обработку поверхности ПЭ окислителями [2, 3, 5], УФ-облучением [6] и другими методами [7–10].

В результате обработки в хромовой смеси критическое поверхностное напряжение ПЭ, согласно полученным нами данным, возрастает до $45–46 \text{ эрг}/\text{см}^2$, улучшается смачивание его полярными kleями и резко повышается прочность kleевых соединений [2].

При работе с пленками ПЭ, поверхность которых окислена хромовой смесью, нами обнаружено новое явление их прочного самослипания, которое наступает в процессе испарения воды из узкого зазора между двумя слоями при комнатной температуре без приложения внешнего давления. Интенсивность самослипания получается настолько высокой, что при расслаивании дублированных образцов наблюдается когезионное разрушение полимера.

Слипание производили следующим образом. Пленки обрабатывали в хромовой смеси по методике, описанной в [3], отмывали водой и дублировали в мокром состоянии на плоской твердой подложке. Избыток воды из зазора между дублируемыми слоями и пузырьки воздуха, если они образовывались, удаляли прокатыванием образца резиновым роликом. При этом в зазоре оставался тонкий слой воды, который был необходим для обеспечения прочного сцепления двух дублируемых образцов. Толщина слоя воды обычно не превышала 10 мкм . Дублированный таким образом образец оставляли для высыпивания при комнатной температуре. Длительность сушки зависела от толщины пленки ПЭ, температуры окружающего воздуха, его влажности и размеров образца. В процессе испарения воды происходило сращивание слоев полимера. Вследствие отсутствия kleя дублированный образец был практически не отличим от монолитной пленки полимера такой же толщины.

Аутогезию определяли путем измерения прочности дублированных образцов при расслаивании σ_p . Испытываемые образцы имели размеры $25 \times 125 \text{ мм}$. Рабочая длина образца составляла 100 мм , скорость расслаивания — 110 мм/мин . Параллельно испытывали пять образцов, изготовленных одновременно в одинаковых условиях. Работу проводили на пленке ПЭ высокого давления (нестабилизированной) толщиной $80-400 \text{ мкм}$ с индексом расплыва $1,5 \text{ г/10 мин}$.

Немодифицированные пленки при дублировании описанным методом совершенно не сцепляются друг с другом. Прочное соединение возникает, если длительность обработки поверхности τ в хромовой смеси при 75° составляет 10 и более сек. (рис. 1, кривая 1). С увеличением τ до 120 сек. кривая прочности круто поднимается, а затем идет параллельно оси абсцисс. Максимальные значения сопротивления расслаиванию очень велики и достигают 3400 Г/см . В случае модификации при 20° указанные максимальные значения сопротивления расслаиванию достигаются за 3 часа обработки.

Если длительность обработки при 75° превышает 10 сек., то поверхность образцов в зоне аутогезионного шва после расслаивания получается бугристой и неровной, что свидетельствует о преимущественно когезионном разрушении. Особенностью резко это явление представлено при значениях $\tau \geq 60$ сек. При $\tau = 60-120$ сек. наряду с расслаиванием дублированных образцов иногда наблюдается разрыв по толщине пленки, а при $\tau = 180$ и 300 сек. происходит только разрыв пленки без расслаивания.

Удаление воды из зазора и возникновение непосредственного контакта между макромолекулами обоих поверхностей ПЭ в большом количестве точек, сопровождающееся образованием прочного соединения, требует достаточно времени. Кинетика самослипания пленок толщиной 320 мкм при комнатной температуре ($20-22^\circ$) показана на рис. 1 (кривая 2). Продолжительность обработки ПЭ в хромовой смеси при 75° в этой серии опытов составляла 2 мин. Из приведенных данных следует, что завершение процесса здесь наступает через 120 час. сушки. Дальнейшая выдержка на воздухе не оказывается на прочности дублированных образцов. Длительность сушки сильно зависит от толщины дублируемой пленки. С уменьшением толщины, как и следовало ожидать, самослипание ускоряется.

Попытка ускорить самослипание повышением температуры сушки не привела к положительным результатам. Так, сушка при 60° и остаточном давлении воздуха 5 тор уделяет всю воду из системы за 2 часа. Однако самослипание образцов здесь не наступает, и дублированные образцы расходятся уже при малых нагрузках.

Удаление воды в процессе самослипания происходит как за счет испарения непосредственно из зазора между пленками, так и по механизму диффузии сквозь толщу пленки. С целью получения данных о роли одного и другого механизмов в удалении воды была изучена проницаемость пленок ПЭ с модифицированной и исходной поверхностью для молекул воды по методике, описанной в [11].

Согласно результатам измерений, коэффициент проницаемости пленки

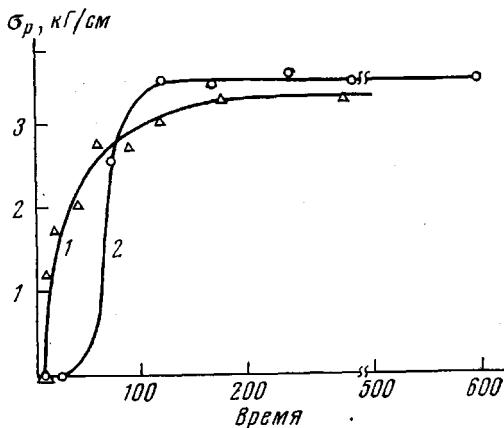


Рис. 1. Влияние длительности предварительного химического модифицирования поверхности полистирина в хромовой смеси (сек.) (1) и сушки дублированных пленок при комнатной температуре (часы) (2) на сопротивление расслаиванию σ_p

с модифицированной поверхностью $P = 1,44 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{тор}$. При толщине пленки 80 мкм и времени самослипания 48 час. количество диффундирующей воды через 1 см² поверхности составляет 0,13 мг. Суммарное же количество воды в зазоре, приходящееся на 1 см² исследованной пленки ПЭ, составляет 0,8 мг (толщина слоя воды 8 мкм). За указанное время вся вода уходит из системы. Следовательно, удаление воды при самослипании идет не только в результате испарения по торцам образца, но и по механизму проницаемости через полимер. Роль проницаемости подтверждается замедлением самослипания с увеличением толщины пленки при постоянной величине зазора и неизменной длине и ширине дублированного образца.

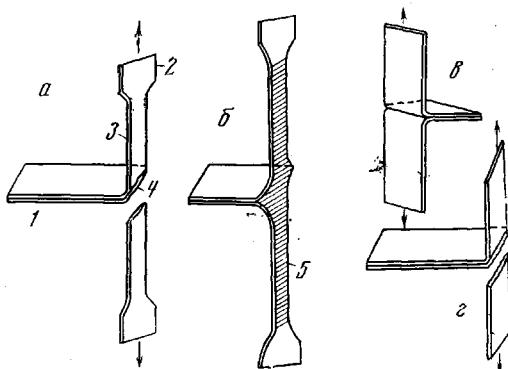


Рис. 2. Схематическое изображение основных видов разрушения дублированных пленок ПЭ при испытании на расслаивание:

1 — дублированная часть пленки; 2 — участки недублированной пленки, закрепляемые в зажимы динамометра; 3 — участки недублированной пленки полистирола, вытянутые в шейку; 4 — место разрушения образца по плёнке; 5 — поверхности пленки после расслаивания с когезионным характером разрушения

нагрузки на поверхности ПЭ, толщины пленки и других факторов. Так, при толщине 160 мкм и длительности модификации при 75°, равной 3 мин., сопротивление расслаиванию превосходит предел текучести и предел прочности ПЭ на разрыв. Поэтому разрушение здесь происходит по толщине пленок после вытяжки ее в шейку, но до наступления расслаивания образца в зоне самослипания (рис. 2, а). Чаще всего разрыв пленки происходит у самой границы аутогезионного шва. Подобный характер разрушения наблюдался и на дублированных образцах, в которых пленки ПЭ, модифицированные при указанном режиме, имели толщину 80, 230, 320 и 400 мкм.

Когда степень модификации поверхности ПЭ не слишком велика (пленку толщиной 160 мкм, например, модифицировали в течение 20 сек.), усилие расслаивания — дублированных образцов превосходит предел текучести, но меньше предела прочности полимера на разрыв. Вследствие этого при испытании образцов на расслаивание, по мере увеличения расстояния между зажимами динамометра, происходит холодная вытяжка свободных недублированных участков образца в шейку. На этой стадии испытаний увеличение расстояния между зажимами еще не сопровождается расслаиванием дублированного образца, а происходит лишь холодная вытяжка полимера. После завершения процесса вытяжки в шейку недублированных участков пленки, приводящего к упрочнению ПЭ вдоль оси вытяжки, начинается расслаивание дублированного образца и с этого момента одновременно протекают два процесса — расслаивание и холодная вытяжка пленки. Расслаивание в зоне самослипания сопровождается вырыванием частиц ПЭ с образованием шероховатой поверхности, которая на рис. 2, б заштрихована. На образцах из пленки толщиной 400 мкм и длительности модификации 20 сек. сопротивление расслаиванию осуществляется ниже предела текучести и предела прочности ПЭ на разрыв. Вследствие этого расслаивание здесь происходит без холодного течения недублирован-

ной пленки. Для пленок с немодифицированной поверхностью получено близкое значение P ($1,42 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{тор}$). Окислительная обработка поверхности, приводящая к увеличению адгезионной способности ПЭ, таким образом, практически не сказывается на его проницаемости для молекул воды.

Характер разрушения дублированных образцов при расслаивании зависит от степени химического модификации

ных участков образца (рис. 2, б). Наконец, иногда наблюдается разрыв пленки без расслаивания и вытяжки полимера в шейку (рис. 2, г). Такой характер разрушения образцов следует объяснить наличием различных дефектов в пленке ПЭ (царапины, инородные включения и др.), которые уменьшают величины разрывных нагрузок и относительных удлинений вследствие концентрации напряжений на дефектных местах.

Длительная выдержка в воде (до 180 суток) не привела к снижению прочности и характера разрушения дублированных пленок ПЭ. Самослипание последних носит, таким образом, необратимый характер.

Прочное самослипание ПЭ происходит и в том случае, когда в зазоре между дублируемыми пленками с модифицированной поверхностью находится не вода, а полярные органические жидкости (ацетон или этанол). Разрушение дублированных образцов здесь носит также когезионный характер. При проведении опытов с ацетоном и этанолом обработанные в хромовой смеси и отмытые в воде образцы ПЭ вымачивали в соответствующей органической жидкости и затем производили дублирование по описанной выше методике. Попытка добиться самослипания ПЭ с применением в качестве жидкостей, заполняющих зазор, углеводородов (*н*-гексан, бензин, уайт-спирит) не привела к положительным результатам.

Образование прочных соединений по описанной методике наблюдается не только между двумя пленками ПЭ, но и в системах ПЭ – стекло, ПЭ – целлофан и др.

В работе использовали листовое натриево-известковое стекло толщиной 3 мм. «Склейивание» стекла с пленкой ПЭ по описанной методике при помощи тонкой прослойки воды позволило получить соединение с высокой адгезионной прочностью, которое при испытании разрушается по ПЭ.

При работе с целлофаном последний перед дублированием с пленкой ПЭ вымачивали в 10%-ном водном растворе глицерина в течение 2 час. и промывали дистиллированной водой. Хотя разрушение дублированных пленок здесь носило адгезионный характер, сопротивление расслаиванию составляло 500–600 Г/см.

Описанное явление может протекать только на сравнительно тонких пленках. Достигнуть самослипания двух массивных образцов ПЭ, разумеется, не удается. Однако не обязательно, чтобы оба дублируемых образца представляли собой гибкие пленки. Самослипание наступает и в том случае, когда гибким является только один из двух дублируемых элементов. Это подтверждается фактом прочного соединения пленки ПЭ с массивным образцом стекла.

Явление самослипания до настоящего времени исследовали на полимерах, находящихся при обычных температурах в высокоэластическом состоянии и обладающих липкостью (натуральный каучук, полизобутилен и др.). В работах [12–15] показано, что самослипание обусловливается диффузией цепных молекул или их отдельных участков из одного слоя полимера в другой слой этого же полимера, приведенный с ним в контакт. Самослипание же термопластов [16] изучали только при повышенных температурах (сварка полиметилметакрилата и других полимеров, получение изделий из пресс-порошков). В литературе имеются указания, что такие полимеры как ПЭ или гуттаперча, которые могут кристаллизоваться при комнатной температуре, вообще не способны к самослипанию [16].

Описанное явление аутогезии пленок ПЭ с окисленной поверхностью при комнатной температуре представляет особый вид самослипания. Этот процесс можно представить себе в следующем виде. По мере испарения воды расстояние между соединяемыми пленками под действием сил межмолекулярного взаимодействия в жидкости (внутреннее давление для воды, например, составляет ~22 000 атм [17]) постепенно сокращается и, в конце концов, они сближаются на весьма малые расстояния. Силы, стягивающие дублируемые пленки, прогрессивно возрастают с уменьшением толщины зазора, заполненного водой, которая образует на модифицированных

поверхностях ПЭ по периметру образца вогнутые мениски. Приближение дублируемых поверхностей на малые расстояния между отдельными звенями и их функциональными группами начинает проявляться обычное когезионное взаимодействие макромолекул ПЭ.

Образованию истинного контакта между двумя дублируемыми слоями способствует гидрофильная природа окисленного поверхностного слоя ПЭ, а также, возможно, некоторая аморфизация и разрыхление этого слоя в процессе его химического модифицирования. Благодаря этому в контакте с водой поверхностный слой полимера находится в набухшем состоянии, что облегчает движение участков цепных молекул и их взаимное проникновение из одного слоя в другой [16].

Важность набухания поверхностного слоя, модифицированного ПЭ, для его самослипания подтверждается фактом плохого самослипания исходных немодифицированных пленок, когда в зазоре между ними находится гексан или бензин. Эти растворители, родственные по своей химической природе ПЭ, при комнатной температуре почти не вызывают его набухания и, вследствие этого, не приводят к коалесценции слоев и образованию прочного соединения. Об этом же свидетельствует очень слабое самослипание пленок ПЭ с модифицированной поверхностью, когда между ними в зазоре находятся указанные неполярные жидкости.

Прочное соединение по описанной методике наступает, когда последние остатки воды удаляются из зазора между дублируемыми пленками и роль когезионного взаимодействия между макромолекулами ПЭ становится доминирующей, а роль сил межмолекулярного притяжения в жидкости снижается. В результате процессов испарения воды, набухания поверхностного модифицированного слоя и взаимодиффузии макромолекул ПЭ из одного слоя в другой первоначальная резкая граница между пленками постепенно исчезает и образуется сплошной монолитный материал, т. е. происходит своеобразная холодная «сварка» полимера. Прочность на расслаивание дублированных образцов получается очень высокой ($3\text{--}4 \text{ кГ/см}$). Для сравнения укажем, что аутогезия полизобутилена при комнатной температуре составляет $0,1\text{--}0,2 \text{ кГ/см}$, полибутадиенов $0,03\text{--}0,05 \text{ кГ/см}$, натурального каучука, полихлоропрена и бутадиенакрилонитрила $\sim 0,7 \text{ кГ/см}$ [13].

Низкие значения сопротивления расслаиванию образцов ПЭ, дублированных при повышенной температуре и пониженном давлении, объясняются большими периодами релаксации полимера, благодаря чему процесс самослипания, включающий стадию взаимного проникновения участков цепных молекул, носит временной характер. Вследствие этого при форсированном режиме сушки вода из зазора между двумя слоями удаляется, главным образом, по открытym торцам образца прежде, чем в модифицированных набухших слоях ПЭ успевают пройти диффузионные процессы.

После приведения дублируемых пленок ПЭ в контакт друг с другом испарение воды вначале происходит преимущественно через зазор, в результате чего по кромке образца происходит сближение и смыкание пленок ПЭ. С этого момента дальнейшее удаление воды идет уже практически по одному диффузионному механизму через полимер. Очень медленное удаление молекул воды на этой стадии позволяет развиться процессам взаимного проникновения макромолекул и участков их цепей из одной обкладки в другую. Проницаемость дублируемых пленок для молекул жидкости, заполняющей зазор, является, таким образом, существенным фактором прочного самослипания.

Исследование пленок полипропилена (ПП), подвергнутого химическому модифицированию поверхности в хромовой смеси, показало, что они плохо самослипаются по описанному методу, хотя ПП легко поддается окислительному модифицированию поверхностного слоя, сопровождающемуся гидрофилизацией поверхности и появлением способности прочно склеиваться полимерными kleями полярной природы. Это можно объяснить тем, что молекулы ПП обладают меньшей способностью к диффузии,

чем молекулы ПЭ вследствие наличия в них большого количества коротких боковых ответвлений. Последние, по-видимому, затрудняют проникновение молекулярных цепей из одного слоя полимера в другой [14]. Аналогичное явление наблюдалось в [15] при исследовании бутадиеновых полимеров с молекулами, содержащими различное количество структурных единиц в положении 1,2 и 1,4. Слабое самослипание здесь также имело место в случае полимера с большим количеством коротких боковых ответвлений (положение 1,2).

Таким образом, для прочного склеивания пленок ПЭ друг с другом нами в качестве «клея» использовалась вода, которая к моменту завершения процесса образования прочного соединения практически полностью удаляется из системы. Аналогичное явление самопроизвольного склеивания твердых тел в присутствии прослойки из смачивающей их жидкости является причиной известного в природе явления комкования почв, образования плотных агрегатов при сушке различных высокодисперсных тел, «сращивания» смоченных водой кусков мыла и т. д.

Поступила в редакцию
16 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. W. Fox, W. A. Zisman, J. Colloid. Sci., 7, 428, 1952; W. A. Zisman, Industr. and Engng. Chem., 55, 19, 1963.*
2. *А. Я. Королев, Сб. Клей и технология склеивания, Оборонгиз, 1960, стр. 35.*
3. *Ф. К. Борисова, А. Я. Королев, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Н. Соломонова, Коллоидн. ж., 28, 792, 1966.*
4. *А. Я. Королев, Сб. Адгезия и прочность адгезионных соединений, МДНП, 1968, вып. 1, стр. 14.*
5. *А. А. Берлин, С. Ф. Булачева, Ю. Л. Морозов, Пласт. массы, 1962, № 10, 3.*
6. *L. E. Wolinski, Пат. США, 2801446, 1957.*
7. *K. Rossman, J. Polymer Sci., 12, 141, 1956.*
8. *E. Grisser, H. A. Arbit, Синтетические высокомолекулярные материалы, Экспресс-информ., 1959, вып. 35.*
9. *A. Charlesly, S. H. Pinner, Ind. Plast. Mod., 9, 30, 1957.*
10. *W. Kuhn, Kunststoffe, 18, 242, 1959.*
11. Врем. техн. усл. МХП 4430-55, Пленка полиэтиленовая, 1953.
12. *С. С. Воюцкий, В. М. Замазий, Коллоидн. ж., 15, 407, 1950.*
13. *С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.*
14. *С. С. Воюцкий, Ю. Л. Маргolina, Успехи химии, 18, 449, 1949.*
15. *С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Коллоидн. ж., 16, 3, 1954.*
16. *Н. А. Гришин, С. С. Воюцкий, М. М. Гудимов, Докл. АН СССР, 116, 629, 1957.*
17. *Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1955, стр. 138.*