

ностью разрушать перекиси. Этим можно объяснить эффект наименьшего поглощения кислорода у модифицированного при 150° сополимера (рис. 4, б) в сравнении с его немодифицированным аналогом.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР
Институт химии АН ТаджССР

Поступила в редакцию
9 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Юркевич, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1969, № 6, 15.
2. К. М. Махкамов, И. Я. Калонтаров, Э. Н. Репина, Авт. свид. 392191, 1967; Бюлл. изобретений, 1973, № 32, стр. 72.
3. R. Marupov, I. Ya. Kalontarov, A. Usmanov, L. V. Gritchenko, J. Molecular Structure, A19, 319, 1973.
4. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
5. Р. Марупов, Т. М. Муинов, А. Усманов, И. Я. Калонтаров, Ж. прикл. спектроскопии, 17, 458, 1972.
6. Т. М. Муинов, А. М. Мавлянов, Р. Марупов, Высокомолек. соед., A12, 1724, 1970.
7. Я. Асрорев, А. М. Мавлянов, Р. Марупов, Т. М. Муинов, И. Я. Калонтаров, ВНИТИ, Деп. № 2344-75.
8. С. Э. Шалаби, Г. А. Габриелян, Н. Ф. Коннова, А. А. Конкин, М. А. Чубарова, З. С. Смуткина, В. И. Касаточкин, Высокомолек. соед., A16, 1904, 1974.
9. New antioxydant resins from coalite, Inform. chim., 1974, dec. Suppl., 37.

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА АДГЕЗИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА К АЛЮМИНИЮ

Н. З. Евтиюков, А. Д. Яковлев, А. Л. Гольденберг,
В. М. Золотарев

Большой теоретический и практический интерес к явлениям, связанным с адгезией полимеров, требует разработки и использования новых методов для изучения процессов, протекающих на границе полимер — подложка. В этом отношении заслуживает внимание метод многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), позволяющий изучать явления, связанные с адгезией в поверхностных слоях полимера.

Физико-химические процессы, протекающие на границе раздела ПЭ — подложка и ответственные за природу адгезии, исследованы рядом авторов [1—3]. Несмотря на это, механизм адгезии ПЭ к металлам остается окончательно не выясненным, а выводы различных исследователей о природе адгезионных связей весьма противоречивы.

Настоящая работа посвящена исследованию методом МНПВО физико-химических процессов, протекающих на границе ПЭ — алюминий и их влияния на адгезию ПЭ покрытий.

Для исследования использовали порошки ПЭ и с различными показателями текучести расплава (ПТР) и размером частиц 50—150 мкм. Формирование покрытий осуществляли при 200, 220 и 240° на предварительно обезжиренной алюминиевой фольге. ИК-спектры ПЭ получали на спектрофотометре «Хильгер Н-800» с призмами NaCl и CaF₂. Спектры внутреннего отражения получали с помощью приставки МНПВО к спектрофотометру «Хильгер Н-800» [4]. Элемент МНПВО однократного прохождения: пластина из KRS-5 длиной 50 м.м., толщиной 2,5 м.м. с углом 45°; число отражений 20. Методом МНПВО исследовали поверхность ПЭ, находившуюся в контакте с алюминием.

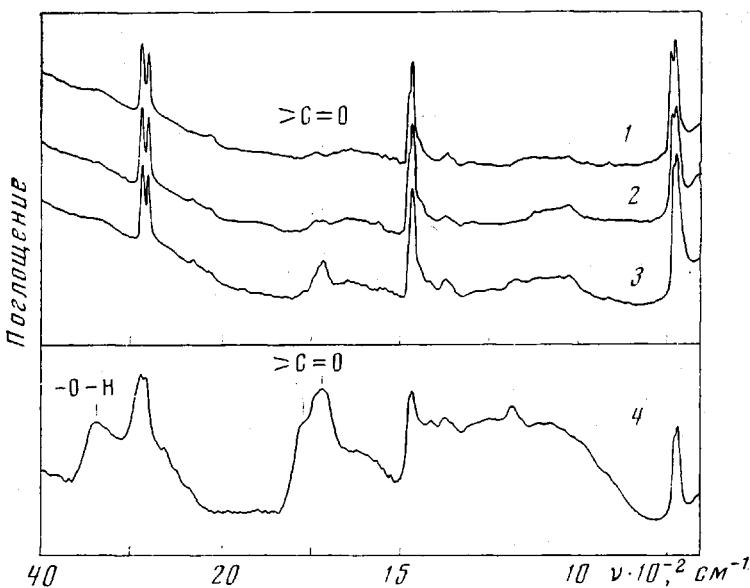


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры МНПВО (1–3) ПЭ после прогревания на подложке при 240° в течение 10 (1), 5 (2) и 8 мин. (3) в аргоне (1) и на воздухе (2, 3); 4 — спектр пропускания слоя, оставшегося на подложке после отделения от нее ПЭ

Рис. 2. ИК-спектры МНПВО для ПЭ в области карбонильного поглощения после прогревания при 240° в течение 10 (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 8 мин. (5) в аргоне (1) и на воздухе (2–5); D — оптическая плотность

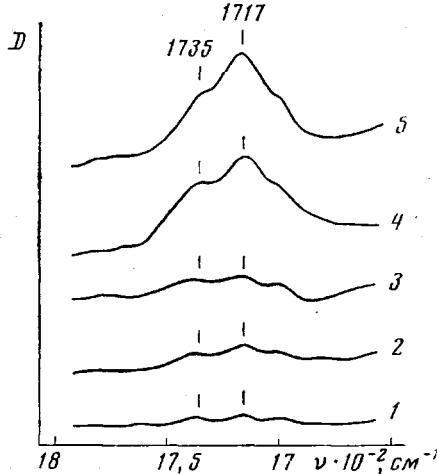


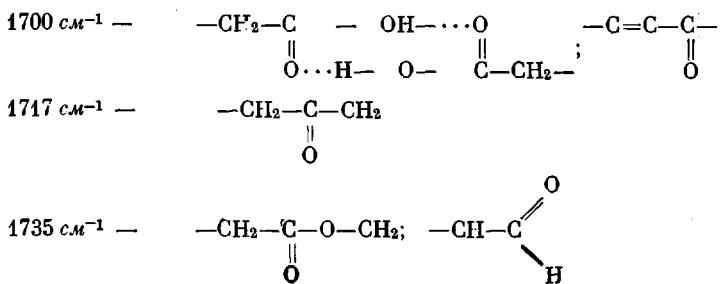
Рис. 2

нием. Относительное количество $\text{C}=\text{O}$ и других кислородсодержащих групп оценивали по отношению оптических плотностей полосы 1717 см^{-1} и других полос к полосе поглощения 1465 см^{-1} , относящейся к $-\text{CH}_2$ -группам и служившей в качестве внутреннего стандарта. Это позволило устранить погрешности, возникающие из-за неодинаковой степени контакта образцов с элементом МНПВО. Адгезию ПЭ к алюминию определяли на разрывной машине РМИ-5 методом отслаивания фольги от пленки под углом 180° при скорости 70 мм/мин.

Представленные на рис. 1 спектры МНПВО для ПЭ с различными временами выдержки при 240° показывают, что в процессе плавления порошка ПЭ на алюминиевой подложке происходит его окисление с образованием $\text{C}=\text{O}$ -групп (полоса в интервале $1700\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$). В области $800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ появляется широкая полоса поглощения, соответствующая различного рода кислородсодержащим группировкам.

Рассмотрение области карбонильного поглощения (рис. 2) показывает, что при окислении появляется ряд перекрывающихся полос, которым

может быть дана следующая интерпретация:



Таким образом образуются кетонные, кислотные, альдегидные и сложно-эфирные группы. К последним относится также полоса 1175 см^{-1} (рис. 1).

Количество кислородсодержащих групп увеличивается со временем прогрева полимера (таблица), более значительно возрастает содержание $\text{C}=\text{O}$ -групп. В то же время количество OH -групп почти не изменяется (полоса 3350 см^{-1}). По-видимому, полоса 3350 см^{-1} , а также незначительно изменяющаяся по интенсивности полоса 1635 см^{-1} связаны с наличием $-\text{OH}$ -групп воды, адсорбированной на поверхности пленки полимера. При относительно большом времени прогревания образца (20 мин.) наблюдается уменьшение содержания $\text{C}=\text{O}$ -групп, что, очевидно, связано с образованием заметного количества летучих продуктов (таблица). Одновременно происходит изменение упорядоченности в структуре поверхностного слоя ПЭ: уменьшается степень кристалличности, о чем свидетельствует относительное уменьшение интенсивности «кристаллической» полосы поглощения 730 см^{-1} (рис. 1).

Из рис. 3 видно, что зависимость адгезии ПЭ к алюминию от продолжительности нагревания проходит через два максимума, положение которых зависит от температуры. С увеличением температуры уменьшается время, в течение которого достигаются максимальные значения адгезии. Аналогичный характер изменения адгезии был обнаружен у ПЭ с различными значениями ПТР, т. е. отличающихся молекулярной массой (рис. 4, a).

Проведенные исследования характера изменения адгезии и когезионных свойств на одних и тех же образцах показали, что для ПЭ существует прямая связь между адгезией и прочностными свойствами (рис. 4). Сопоставление данных по изменению структуры поверхностного слоя ПЭ с результатами по адгезии показывает, что, несмотря на то, что количество кислородсодержащих групп увеличивается со временем прогревания порошка полимера, адгезия достигает максимума, а затем падает.

На основании полученных данных можно предположить следующий механизм изменения адгезии покрытий из ПЭ к алюминию. При формировании покрытия из порошка ПЭ посредством плавления его частиц на по-

Рост содержания кислородсодержащих групп в поверхностном слое ПЭ при термоокислительной деструкции при 240°

Среда	Продолжительность выдержки, мин.	$\frac{D_{1350}}{D_{1465}}$	$\frac{D_{1720}}{D_{1465}}$	$\frac{D_{1435}}{D_{1465}}$	$\frac{D_{1120}}{D_{1465}}$
Аргон	10	0,045	0,015	0,058	0,070
Воздух	5	0,050	0,048	0,068	0,130
»	8	0,050	0,235	0,083	0,185
»	20	0,10	0,14	0,079	0,11

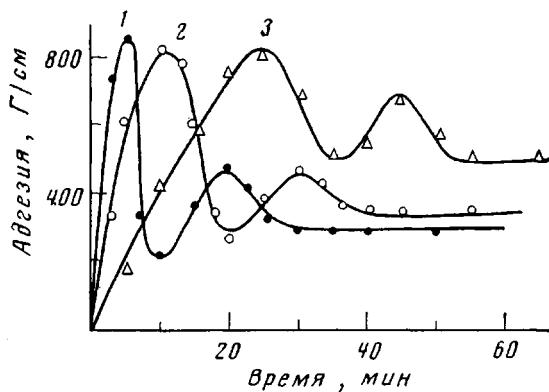


Рис. 3. Зависимость адгезии ПЭ к алюминию от времени формирования при 240 (1), 220 (2) и 200° (3)

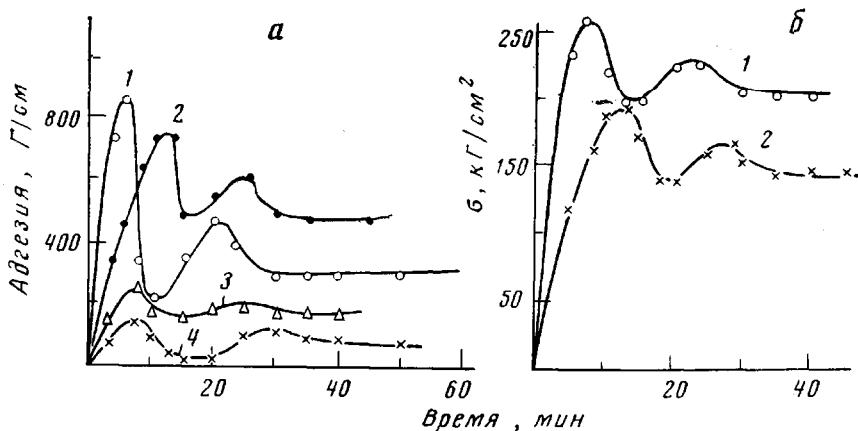


Рис. 4. Зависимость адгезии (а) и разрывной прочности σ (б) ПЭ к алюминию от времени формирования при 240°. ПТР = 1 — 5,2; 2 — 12,0; 3 — 28,8 (а); 1 — 1,71, 2 — 5,2 (б)

верхности подложки в среде воздуха происходит окисление ПЭ. С увеличением степени окисления, т. е. накоплением функциональных групп, адгезия увеличивается. Чем выше температура, тем интенсивнее идет процесс окисления и тем быстрее возрастает адгезия (рис. 3). На стадии окисления, соответствующей максимальному значению адгезии, образуется относительно небольшое количество $\text{C}=\text{O}$ -групп: кетонных, кислотных и др. (рис. 2, таблица), достаточных для обеспечения значительной адгезии, а процессы деструкции макромолекул за это время не успевают пройти глубоко, благодаря чему прочность полимера, и, что особенно важно, прочность его поверхностного слоя высоки. Наблюдаемое в дальнейшем падение адгезии ПЭ (рис. 3) связано с глубокой термоокислительной деструкцией основной цепи полимера, приводящей к резкому уменьшению когезионной прочности поверхностного слоя (рис. 4, а), граничащего с подложкой, в результате чего разрушение адгезионного соединения происходит по полимеру.

Подтверждением этого является экспериментальное обнаружение на алюминиевой, а также на стеклянной подложке после отслаивания ПЭ тонкой матовой пленки. Характер изменения адгезии ПЭ к стеклянной подложке аналогичен изменению адгезии ПЭ к алюминию. Для исследова-

ния этой пленки в качестве подложки использовали покровные стекла толщиной 0,15 мм, частично прозрачные в ИК-области спектра. Это позволило оценить толщину пленки путем сопоставления интенсивности полос валентных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ 2853 и 2926 см^{-1} с интенсивностью этих полос в спектре пленки ПЭ толщиной $3,5 \pm 0,1 \text{ мкм}$. Согласно полученным данным, ее толщина составляет $0,25-0,29 \text{ мкм}$. Представляло интерес исследовать строение этого слоя, так как физико-химические процессы, протекающие в нем, определяют адгезионные свойства ПЭ.

Для получения спектра пропускания в широком интервале частот пленку отделяли с помощью лезвия бритвы со стеклянной подложки площадью 200 см^2 и снимали в слое толщиной 10 мкм между окнами из КВг. Как видно из полученного спектра (рис. 4, б), в этом слое наблюдается большое количество ассоциированных OH-групп, $\text{C}=\text{O}$ и кислородсодержащих мостицых связей. В области карбонильного поглощения, помимо перечисленных выше полос, наблюдается полоса поглощения 1775 см^{-1} , свидетельствующая о наличии перэфирных групп $-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-$. Резкое возрастание перэфирных и ассоциированных

OH-групп подтверждает предположение о том, что увеличение $\text{C}=\text{O}$ -групп связано с разрывом основной цепи ПЭ, приводящим к падению адгезионной прочности поверхностного слоя.

Некоторое возрастание адгезии при дальнейшем увеличении времени формирования покрытия связано со структурированием поверхностного слоя ПЭ, на что указывает рост кислородных мостиков (полоса $800-1500 \text{ см}^{-1}$) при температурно-временном режиме, соответствующем второму максимуму (рис. 3).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Яковлев, В. Ф. Здор, В. И. Каплан, Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе, «Химия», 1971, стр. 93.
2. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971, стр. 233.
3. Л. Б. Коварская, Диссертация, 1972.
4. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970, стр. 335.

УДК 541.64 : 539.19

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина

Ранее было показано [1], что энергия активации процесса сегментальной подвижности зависит от температуры, исходя из работ Фогеля и Фульчера [2, 3], согласно формуле

$$U = \frac{U_\infty}{1 - \frac{T_0}{T}}, \quad (1)$$

где

$$T_0 = T_c^{\text{cr}} - 50^\circ, \quad (2)$$