ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 6

УДК 541.64:546.3

О ВЛИЯНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА АДГЕЗИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА К МЕТАЛЛАМ

Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Кузавков А. И.

Показано, что неорганические полимерные наполнители (окись алюминия, силикагель) сорбируют низкомолекулярные карбоновые кислоты, содержащиеся в полиэтилене, и замедляют окисление расплава полиэтилена. При этом адгезия окисляющегося полиэтилена к твердому телу может либо увеличиваться, либо уменьшаться. Это зависит от типа адгезионного соединения, температуры его формирования и каталитической активности твердого тела.

Неорганические наполнители являются эффективным средством изменения адгезии полиэтилена к металлам, стеклу и другим материалам. Например, при введении в полиэтилен окиси алюминия и талька адгезия к металлам возрастает в несколько раз [1—4]. Однако механизм усиливающего действия неорганических наполнителей остается неясным и, соответственно, отсутствует методика выбора наполнителей, усиливающих адгезию полиэтилена.

В работе [1] высказано предположение, что увеличение адгезии при наполнении может быть обусловлено адсорбцией наполнителем низкомолекулярных соединений, образующих слабые граничные слои [5]. Такого рода соединениями являются низкомолекулярные загрязнения, содержащиеся в полимере или на поверхности металла, низкомолекулярные продукты окислительной деструкции и контактных реакций (вода, карбоновые кислоты, соли карбоновых кислот и т. д.), а также низкомолекулярные модификаторы (антиоксиданты, пластификаторы и т. д.) [3—8]. Так как промышленные полимеры полидисперсны по молекулярной массе, то слабые граничные слои могут возникать также за счет низкомолекулярных фракций полимера. Показано [9], что введение наполнителей в расплав способствует перераспределению вблизи границы с наполнителем низко- и высокомолекулярных фракций полимера. Наиболее эффективно изменяют адгезию полиэтилена к металлам неорганические полимерные наполнители (окись алюминия, каолин, тальк, силикагель и др.). Неорганические полимеры обладают неплотной упаковкой макромолекул и, соответственно, большой пористостью. Они являются эффективными адсорбентами (сорбентами) низкомолекулярных веществ, в том числе карбоновых кислот, спиртов, воды [10, 11]. Показано [3, 4], что адсорбция и последующее разложение неорганическим наполнителем (окисью алюминия) антиоксиданта увеличивает адгезию к металлу и стеклу полиэтиленовых покрытий вследствие уменьшения индукционного периода окисления. Было высказано предположение [3, 4], что изменение скорости окисления и адгезии нестабилизированного полиэтилена при наполнении связано с адсорбцией наполнителем низкомолекулярных продуктов термоокисления и контактных реакций.

В работе [2] сделана попытка подтвердить положительную роль адсорбции наполнителем низкомолекулярных продуктов термоокисления кислого характера в увеличении адгезии полиэтилена к металлам при

наполнении. Однако однозначных данных, свидетельствующих об адсорбции неорганическими наполнителями этих продуктов, получено не было. Так, экспериментально установленный факт уменьшения количества экстрагируемых из полиэтилена низкомолекулярных соединений, а также уменьшения интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре, соответствующей колебаниям карбонильных групп, при введении в полиэтилен наполнителей может быть связан не с адсорбцией наполнителем низкомолекулярных карбонилсодержащих соединений, а с замедлением скорости их образования, т. е. окисления полиэтилена. Увеличение адгезии при увеличении развитости поверхности наполнителя (сорбционной емкости) также не является однозначным свидетельством сорбции наполнителем низкомолекулярных соединений, так как одновременно увеличивается армирующая способность наполнителей [12].

Целью данной работы являлось дальнейшее изучение роли адсорбции наполнителем низкомолекулярных соединений в адгезии наполненного полиэтилена.

В экспериментах использовали пленки, полученные по методике [3] из порошкообразного полиэтилена высокой плотности марки 21006-075 (ГОСТ 16338-70), порошкообразные окись алюминия (ч.д.а. МРТУ 09-2046-64) и силикагель (ГОСТ 3950-54), пластины из стали 3 (ГОСТ 380-70), предметные стекла производства ГДР, антиоксидант тиоалкофен МБП (ВТУ 7-63), карбоновые кислоты: стеариновая (ГОСТ 9416-60) и пальмитиновая (МРТУ 6-09-5841-69). Степень окисления полиэтилена оценивали ИК-спектроскопическим и термогравиметрическим методами. Окисление производили в изотермических условиях. Адгезию полиэтилена к стали и стеклу определяли, отслаивая полиэтиленовую пленку от подложек под углом 90° со скоростью 0,1–0,2 *мм/сек*. Карбоновые кислоты использовали как модельные низкомолекулярные продукты термоокисления кислого характера. Карбоновые кислоты вводили в полиэтилен и на границу адгезионного контакта, используя их растворы в этиловом спирте.

Адсорбцию карбоновых кислот наполнителем изучали следующим образом. Полиэтиленовую пленку, содержащую карбоновую кислоту, приводили в контакт с ненаполненной или наполненной пленкой. Наружные поверхности слоистого образца изолировали от окружающего воздуха и термообрабатывали образец при 150°. За перераспределением кислоты в пленках следили по изменению интенсивности полосы 1710–1720 $см^{-1}$ в наружных слоях толщиной 50 *мкм*. Оптическую плотность пересчитывали на толщину 100 *мкм*.

Карбоновая кислота сравнительно быстро равномерно распределяется в системе, содержащей ненаполненную полиэтиленовую пленку. В случае системы с наполненной пленкой свободная кислота в пленке, содержащей окись алюминия, на ранних стадиях термообработки не фиксируется, хотя скорость ее ухода из пленки, содержащей кислоту, не уменьшается, а увеличивается (рис. 1, кривые *1, 2*). На этой стадии термообработки в ИК-спектре пленок, наполненных окисью алюминия, появляется полоса поглощения в области 1550–1570 $см^{-1}$ (рис. 2, кривые *1, 2, 4*). Аналогичная полоса поглощения появляется при окислении полиэтиленовых пленок, наполненных окисью алюминия (рис. 2, кривые *5, 6*). Так как окись алюминия в полиэтилене прозрачна для ИК-излучения в этой области (рис. 2, кривая *3*), то появление вышеуказанной полосы поглощения можно объяснить хемосорбцией карбоновой кислоты окисью алюминия, вызывающей смещение характеристической полосы карбоновой кислоты в область более низких волновых чисел. Полоса 1550–1570 $см^{-1}$ характерна для соединений солевого типа $\left(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-Al\right)$, образующихся при взаимодействии карбоновой кислоты с окисью алюминия [11]. Такого рода продукты окислительных реакций прочно удерживаются на поверхности окисленного алюминия, практически не десорбируются и в объеме расплава полимера не обнаруживаются [8]. Спустя некоторое время, необходимое, по-видимому, для заполнения кислотой поверхности окиси алюминия, в наполненной окисью алюми-

ния пленке фиксируется свободная карбоновая кислота. Постепенно концентрация кислоты во всем объеме слоистого образца выравнивается. По разнице оптических плотностей полос поглощения карбоновой кислоты на стадии ее равномерного распределения в слоистых образцах, содержащих ненаполненную и наполненную окисью алюминия пленку, можно рассчитать количество кислоты, адсорбированной наполнителем. Так, для пленки полиэтилена, наполненной 5 об.% окиси алюминия, толщиной 300 *мкм* наполнитель сорбирует в 2,5 раза больше кислоты, чем ее остается в свободном виде (рис. 1, кривые *3*, *4*).

Аналогичные явления наблюдаются при введении в полиэтиленовую пленку антиоксиданта вместо карбоновой кислоты. Например, в трехслой-

Рис. 1. Убыль стеариновой кислоты (*1*, *2*) из пленки толщиной 0,1 *мм* (исходная концентрация кислоты – 5 вес.%), находящейся в контакте с ненаполненной (*1*) и наполненной 5 об.% окиси алюминия (*2*) пленкой толщиной 0,3 *мм* при термообработке; *3*, *4* – накопление стеариновой кислоты на противоположной стороне ненаполненной (*3*) и наполненной (*4*) пленки. Температура термообработки 150°

Рис. 2. ИК-спектры пленок исходного полиэтилена (*1*) и полиэтилена, наполненного: 5 об.% окиси алюминия (*3*), 5 вес.% стеариновой кислоты (*2*), совместно 5 об.% окиси алюминия и 5 вес.% стеариновой кислоты (*4*); *5*, *6* – соответственно ИК-спектры окисленного на воздухе ненаполненного и наполненного 5 об.% окиси алюминия полиэтилена

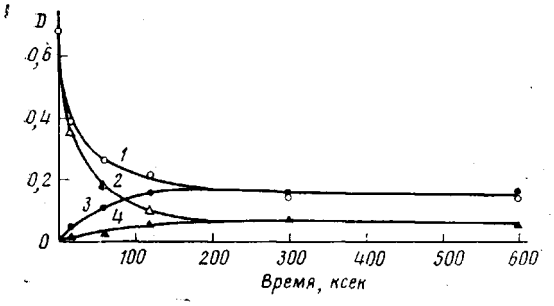

Рис. 1

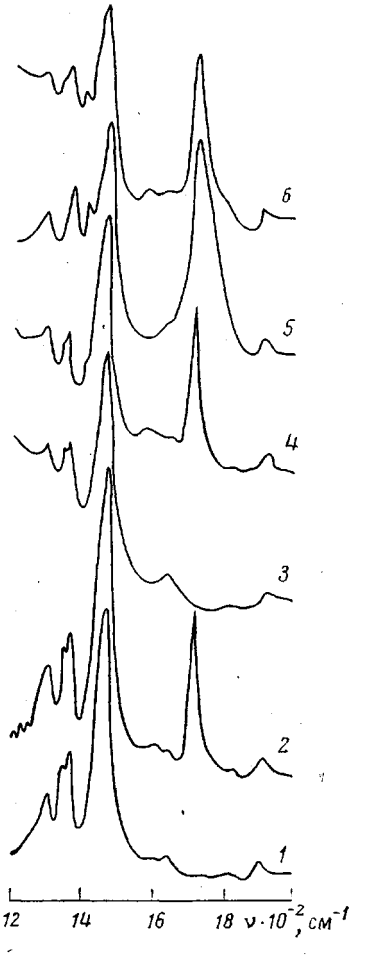

Рис. 2

ном образце, состоящем из содержащей антиоксидант пленки, наполненной окисью алюминия пленки и немодифицированной пленки (ненаполненной, нестабилизированной), скорость ухода антиоксиданта увеличивается при увеличении концентрации наполнителя в среднем слое образца, а скорость появления его в немодифицированной пленке уменьшается.

Следует отметить, что металлические наполнители (медь, железо, свинец и др.), а также неполимерные металлоокисные наполнители (окись меди, окись свинца и др.) не обладают способностью необратимо связывать, а также сорбировать низкомолекулярные карбоновые кислоты в расплаве полиэтилена. Эти наполнители имеют плотную упаковку, а солевые

Таблица 1

Влияние термообработки при 150° на изменение оптической плотности полосы 1710—1720 $см^{-1}$ в ИК-спектрах наружных слоев трехслойного образца *

Время, сек.	Внутренний слой образца			
	пленка ненаполненного ПЭ		пленка ПЭ, наполненная 5 об.% дисперсной меди	
	наружные слои образца			
	пленка ПЭ, наполненная стеариновой кислотой	ненаполненная пленка ПЭ	пленка ПЭ, наполненная стеариновой кислотой	ненаполненная пленка ПЭ
0	0,690	0	0,620	0
120	0,248	0,135	0,226	0,166
600	0,248	0,248	0,226	0,217
1200	0,248	0,248	0,230	0,217

* Образец состоит из пленок толщиной 0,1 *мм* (наполненная 5 вес.% стеариновой кислоты пленка ПЭ — наполненная или ненаполненная медью пленка ПЭ — ненаполненная пленка ПЭ).

соединения легко десорбируются с их поверхности и появляются в расплаве полимера [6]. Кроме того, хемосорбция карбоновых кислот на электроположительных металлах (медь, платина, серебро, золото и др.) не происходит в отсутствие кислорода. Например, без доступа кислорода к полиэтилену, содержащему медь и стеариновую кислоту, стеарат меди не образуется [6], а в случае доступа — образуется [6, 8]. В отличие от окиси алюминия порошкообразная медь не сорбирует карбоновую кислоту (табл. 1).

Было изучено влияние сорбции полиэтиленом и наполнителем карбоновой кислоты и антиоксиданта, введенных на границу адгезионного контакта покрытия с подложкой, на адгезию покрытий. С этой целью на поверхность неактивных к окислению полиэтилена подложек (предметных стекол) наносили окунанием полимолекулярные слои карбоновых кислот, помещали на них полиэтиленовые ненаполненные и наполненные (окисью алюминия, силикагелем) пленки и термообрабатывали образцы (покрытия) при 150°. Введение карбоновой кислоты, являющейся катализатором окисления полиэтилена, на границу адгезионного контакта уменьшает индукционный период адгезии полиэтиленовых покрытий, а введение антиоксиданта — увеличивает его (рис. 3, кривые *1—4*). При этом на скорость увеличения адгезии влияет толщина слоя кислоты (рис. 3, кривые *2*, *2'*, *2''*), так как при больших толщинах слой не успевает диффузионно разрушиться к моменту заметного роста адгезии. В отличие от покрытий в склейках (стекло — полиэтиленовая пленка — стекло), где содержание кислорода невелико, и, соответственно, степень окисления полимера незначительна, адгезия является ничтожной (практически нулевой) после термообработки в случае введения на границу адгезионного контакта как антиоксиданта, так и карбоновой кислоты. Так как карбоновая кислота хорошо растворяется в полиэтилене (рис. 1), то, следовательно, основным условием существенного увеличения адгезии полиэтилена является его окисление, а не диффузионное разрушение слабого граничного слоя. Введение неорганического полимерного наполнителя, например окиси алюминия, в немодифицированный полиэтилен, а также в полиэтилен, содержащий карбоновую кислоту, увеличивает индукционный период окисления, т. е. замедляет окислительные реакции (рис. 4, кривые *1—4*), а введение в полиэтилен, содержащий антиоксидант, уменьшает его, т. е. ускоряет окислительные реакции [3]. Эти данные подтверждают выше-

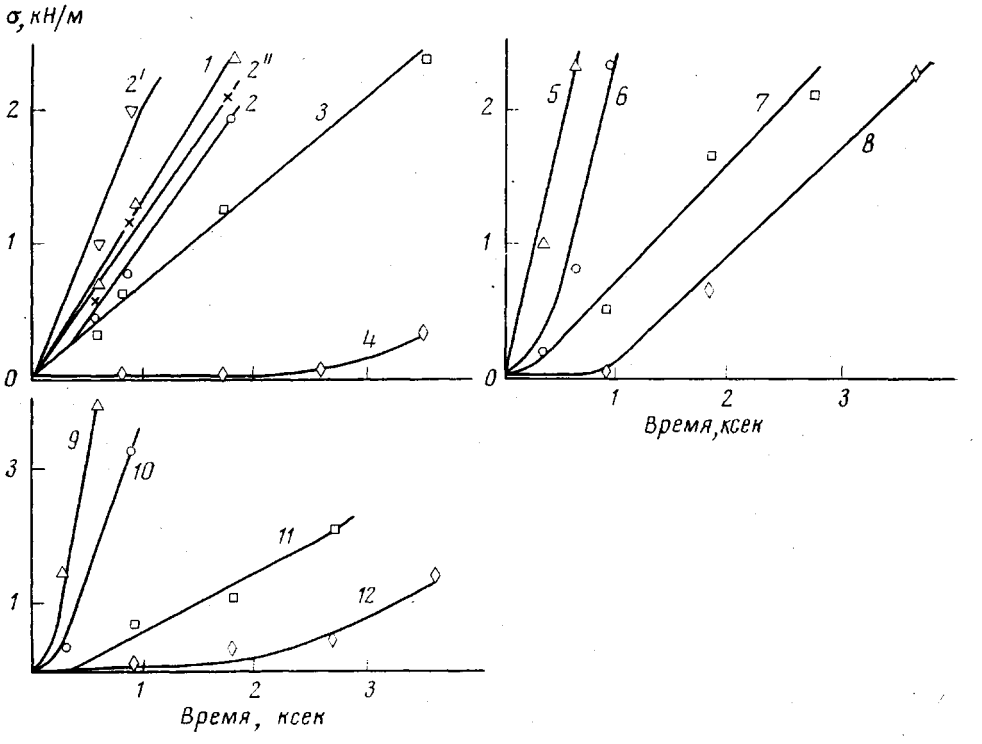

Рис. 3. Зависимость адгезии покрытий из ненаполненного (*1–4*) и наполненного раздельно 5 об.% окиси алюминия (*5–8*) и силикагеля (*9–12*) полиэтилена к стеклу с промежуточным слоем из пальмитиновой кислоты (*1*, *5*, *9*), стеариновой кислоты (*2*, *2'*, *2''*, *6*, *10*), тиоалкофена МБП (*4*, *8*, *12*) и без промежуточного слоя (*3*, *7*, *11*) от времени термообработки покрытия при 150°. Толщина покрытий 0,3 *мм*; толщина промежуточного слоя 0,75 (*1*, *2*, *4 – 6*, *8 – 10*, *12*), 0,15 (*2'*) и 0,03 (*2''*) *мкм*

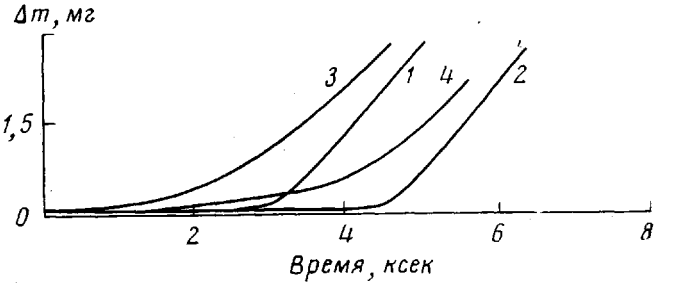

Рис. 4. Изменение массы при окислении пленок исходного полиэтилена (*1*) и полиэтилена, наполненного: 5 об.% окиси алюминия (*2*), 5 вес.% стеариновой кислоты (*3*), совместно 5 об.% окиси алюминия и 5 вес.% стеариновой кислоты (*4*). Температура окисления 150°

сказанное ранее [3] предположение, что на процесс окисления наполненного полиэтилена существенное влияние оказывает адсорбция наполнителем низкомолекулярных веществ, активных к окислению полимера (карбоновые кислоты, антиоксиданты и т. д.). Индукционный период адгезии полиэтиленовых покрытий уменьшается при введении неорганического полимерного наполнителя во всех трех случаях, т. е. при наличии на границе адгезионного контакта антиоксиданта, карбоновой кислоты или при отсутствии их (рис. 3, кривые *5–12*). Уменьшение индукционного периода адгезии при наполнении в случае наличия на границе адгезионного контакта карбоновой кислоты или отсутствия модификатора не противоре-

чит представлениям о решающей роли окислительных и сорбционных процессов в усиливающем действии наполнителей. Наполнитель может влиять на адгезию, связанную с окислением и характеризуемую прочностью адгезионного соединения, по двум направлениям. Во-первых, он может изменять скорость окислительных реакций, уменьшая (например, окись алюминия) или увеличивая (например, окись меди) количество низкомолекулярных катализаторов окисления в полимере. Во-вторых, он может упрочнять граничный слой окисляющегося полимера, сорбируя из него низкомолекулярные соединения [1—3] и адсорбционно армируя его [3] (например, окись алюминия). Эффективность адсорбционного армирования полимера наполнителем зависит от адгезии полимера к наполнителю [12, 13]. Неполярные кристаллические полимеры обладают невысокой адгезией к твердым поверхностям [11]. Так как при окислении полярность и адгезия полиэтилена увеличиваются, то эффективность адсорбционного армирования граничного слоя полиэтилена будет возрастать в процессе окисления. Если используется неполярный полимер, при окислении которого выделяется большое количество низкомолекулярных жидких продуктов, а скорость окисления велика, то второе направление может иметь решающее значение. В этом случае увеличение адгезии при наполнении будет наблюдаться даже при некотором замедлении окисления (например, при наполнении полиэтилена окисью алюминия). Отсюда следует, что скорость окисления должна быть важным фактором, определяющим характер влияния неорганического наполнителя на изменение адгезии полиэтилена к твердому телу. При малой скорости окисления количество низкомолекулярных продуктов невелико и они не могут быть существенной помехой для образования адгезионных связей макромолекул с подложкой или оказывать разупрочняющего действия на граничный слой полимера. В этом случае замедление окисления, обусловленное наполнителем, может оказаться решающим для адгезии фактором, и усиливающий эффект будет отсутствовать или даже может иметь место уменьшение адгезии. Этот случай реализуется в склейках с каталитически неактивными подложками, например стеклом (табл. 2) или каталитически малоактивными подложками, например алюминием [4]. Аналогичный эффект для каталитически активных подложек можно ожидать при очень низких температурах окисления на воздухе или при низком парциальном давлении кислорода. Окисление граничащего с подложкой слоя полимера интенсивно протекает в тонких покрытиях, где имеется свободный доступ кислорода воздуха к поверхности полимерной пленки, или в склейках с каталитически активными металлическими подложками (при высоких температурах окисления). В случае покрытий введение неорганических полимерных наполнителей увеличивает адгезию полиэтилена не только к каталитически активным подложкам (сталь, медь и др.) [1, 3], но и к неактивным (стекло) [3, 4]. В случае склеек с каталитически активными подложками (например, стали) наполнитель типа окиси алюминия может оказаться не в состоянии подавить окислительные реакции в граничном слое, инициируемые подложкой. Но так как в объеме полимера окисление замедляется при наполнении, а количество кислорода в адгезионном соединении (склейке) является ограниченным и постоянным, то кислород в основном расходуется на окисление граничного слоя. Вследствие этого неорганические полимерные наполнители могут существенно увеличивать адгезию полиэтилена к каталитически активным подложкам, например, стали, в склейках (табл. 2). Но если температура окисления невелика (например, 150°), то даже в случае стальной подложки усиливающего эффекта не наблюдается.

Если наполнитель (медь) легко окисляется или он каталитически активнее металла подложки (стали), то кислород в склейке будет в основном расходоваться на окисление наполнителя или полиэтилена в объеме пленки, а не в слое, граничащем с металлом, и существенного увеличения

адгезии при наполнении не следует ожидать. Если к тому же наполнитель не сорбирует низкомолекулярные продукты термоокисления, то они, проникая на границу адгезионного контакта, могут даже вызывать уменьшение адгезии. Известно [1, 14], что медь и другие каталитически активные наполнители не являются эффективным средством для увеличения адгезии полиэтилена к металлам.

Увеличение адгезии к металлу при окислении полиэтилена, по-видимому, связано с образованием химических связей карбоксильных групп окисленных макромолекул с металлом, так как высокая адгезия наблюдается в случаях, когда хемосорбция может иметь место. Например, для соединений полиэтилена с электроотрицательным металлом (железом), хемосорбирующим карбоксильные группы независимо от наличия кислорода, высокая адгезия наблюдается как в склейках, так и покрытиях (табл. 2) [1]. Для соединений полиэтилена с электроположительным металлом

Таблица 2

Изменение адгезии (*кН/м*) ненаполненного и наполненного 5 об.% окиси алюминия ПЭ к стали в склейках в зависимости от времени термообработки при 180°

Время термообработки, *ксек*	Сталь	
	ненаполненный ПЭ	наполненный ПЭ
0	0,15	1,1
1,8	0,7	1,75
3,6	0,95	2,0
7,2	2,25	2,9
10,8	2,6	4,0
14,4	3,6	>4,0

Примечание. Адгезия ПЭ как ненаполненного, так и наполненного 5 об.% окиси алюминия, к стеклу равна нулю.

(медью), хемосорбирующим карбоксильные группы только в присутствии кислорода, адгезия в склейках является незначительной, а в покрытиях — высокой [7]. С увеличением электроотрицательности металла и его способности химически взаимодействовать с кислотой увеличивается также эффективность полимерных неорганических наполнителей в адгезионных соединениях. Например, введение 10 вес.% талька в полиэтилен увеличивает адгезию в склейках к меди, стали и хрому соответственно в 1,25; 2,0 и 4,5 раза [14]. В такой же последовательности уменьшается электрохимический потенциал металлов: медь (+0,34), железо (−0,44), хром (−0,71).

Таким образом, неорганические полимерные наполнители могут эффективно сорбировать низкомолекулярные продукты термоокисления полиэтилена типа карбоновых кислот. Сорбция наполнителем карбоновых кислот может привести как к увеличению, так и уменьшению адгезии полиэтилена к твердому телу. Это зависит от каталитической активности подложки, типа соединения и температуры его формирования.

Институт механики металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию 2 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский*, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971.
2. *В. П. Карливан, М. М. Калнинь, Л. Я. Малерс, Я. Я. Авотиньш, Ю. Я. Малерс, А. В. Виксне*, Пласт. массы, 1976, № 11, 46.
3. *Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, А. И. Кузавков*, Высокомолек. соед., *А17*, 1858, 1975.
4. *N. I. Egorenkov, D. G. Lin, V. A. Belyi*, J. Adhesion, *7*, 269, 1976.

5. *Я. О. Бикерман*, Высокомолек. соед., *A10*, 974, 1968; Успехи химии, *41*, 1431, 1972.
6. *Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый*, Докл. АН БССР, *16*, 1012, 1972.
7. *Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый*, Докл. АН СССР, *207*, 397, 1972.
8. *N. I. Egorenkov, D. G. Lin, V. A. Belyi*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *13*, 1493, 1975.
9. *Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин*, Докл. АН СССР, *231*, 381, 1976.
10. *В. Б. Толстогузов*, Неорганические полимеры, «Наука», 1967.
11. *А. В. Киселев, В. И. Лыгин*, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, «Наука», 1972.
12. *Л. А. Ирген, Е. А. Чиркова, Ю. А. Эльтеков*, Механика полимеров, 1973, 253.
13. *Ю. С. Липатов*, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
14. *М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракере*, Высокомолек. соед., *A10*, 2513, 1968.

ON THE INFLUENCE OF INORGANIC FILLERS ON THE ADHESION OF POLYETHYLENE TO METALS

Egorenko N. I., Lin D. G., Kuzavkov A. I.

Summary

Inorganic polymer fillers (alumina, silica gel) sorb low-molecular carboxylic acids contained in polyethylene and retard the oxidation of a polyethylene melt. In this case the adhesion of polyethylene undergoing oxidation to a solid can either increase or decrease. This depends on the type of the adhesion joint, its formation temperature and the catalytic activity of the solid.