

УДК 541.64:542.943

## КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И АДГЕЗИЯ К СТАЛИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

*Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А.*

Изучено влияние условий окисления ПЭ на сопротивление отслаиванию пленок на стали. Падение сопротивления отслаиванию при окислении связано главным образом с накоплением в граничащем с подложкой слое покрытия малорастворимых в полимере солей карбоновых кислот — продуктов контактных реакций.

Ранее [1, 2] было установлено, что адгезия ПЭ-покрытий, окисляющихся на катализически неактивной подложке, является функцией не только температуры  $T$  и времени окисления  $\tau$ , но и толщины покрытий  $h$ . Уменьшение адгезии, характеризуемой удельным сопротивлением отслаиванию покрытий  $f$  при увеличении  $\tau$  обусловлено в основном проникновением к подложке низкомолекулярных продуктов термоокислительной деструкции макромолекул наружного поверхностного слоя покрытий. При повышении  $T$  существенную роль в снижении величины  $f$  играет также уменьшение степени окисления граничащего с подложкой слоя полимера, связанное с ускорением процесса окисления в поверхностном слое покрытий.

Окисление граничащего с подложкой слоя осуществляется в основном кислородом, диффундирующими в покрытие из окружающей среды [3, 4], а в катализе окисления полиолефинов на металлах существенную роль играют металлокомплексы, содержащие продукты контактных реакций окисляющегося полимера с металлом, диффундирующие в покрытие (в основном соли карбоновых кислот) [5—7]. Поэтому следует ожидать, что закономерности изменения величины  $f$  для покрытий на катализически активной подложке могут быть иными, чем на катализически неактивной.

Цель данной работы — изучение адгезии ПЭ-покрытий толщиной 100—4000 мкм, окисленных на катализически активной подложке (стали) [4, 8, 9] при различных температурно-временных условиях в среде воздуха:  $T=433$ — $453$  К,  $\tau=0,03$ — $10,8$  кс.

В экспериментах использовался порошкообразный нестабилизированный ПЭ высокой плотности марки 21006-075 (ГОСТ 16338-70). Подложкой служила стальная фольга марки 08КП (ГОСТ 503-71) толщиной 50 мкм. Из ПЭ методом термического прессования получали пленки необходимой толщины (время прессования 60 с, 413—423 К). Промытые ацетоном пленки помещали на обезжиренную стальную фольгу и окисляли в изотермических условиях. Прочность сцепления покрытий с подложкой определяли при 290—295 К, отслаивая фольгу от покрытия под углом 180° со скоростью 0,03 мм/с. Окисление полимера и накопление в нем солей железа оценивали методом ИК-спектроскопии пропускания и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (спектрометр UR-20), а также методом ТГА (термогравиограф ОД-102), а структурные изменения — методом дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор ДСМ-2, скорость нагревания 12,5 град/мин).

На рис. 1 представлены данные по влиянию  $\tau$  при различных температурах окисления на величину  $f$  для покрытий различной толщины на стали. Зависимость  $f$  от  $\tau$  при постоянных  $h$  и  $T$  описывается кривой с максимумом. При увеличении  $h$  покрытий значение  $\tau$ , соответствующее максимуму  $f$  на изотермической кривой, сначала уменьшается, а затем увеличивается (рис. 1; рис. 2, б, кривая 4), в то время как для покрытий на катализически неактивной подложке (алюминий [5]) оно только увеличивается [1]. Вследствие этого зависимость величины  $f$  покрытий на стали от  $h$  для постоянных  $T$  и  $\tau$  описывается при малых значениях  $\tau$  кривой с

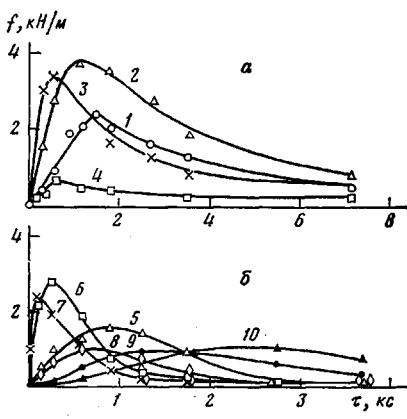


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость сопротивления отслаиванию ПЭ-покрытий на стали от времени их окисления  $\tau$  при 433 (а) и 453 К (б). Толщина покрытий 200 (1), 300 (5), 500 (2, 6), 800 (3, 7), 1000 (4, 8), 2000 (9) и 3000  $\mu\text{м}$  (10)

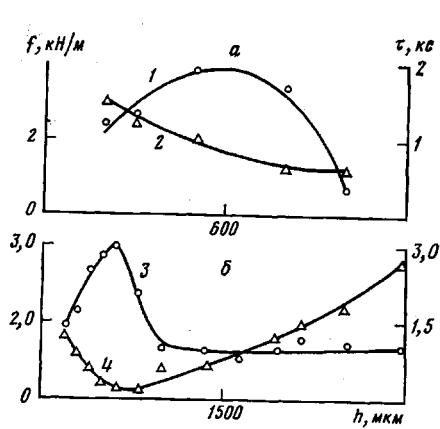


Рис. 2

Рис. 2. Влияние толщины  $h$  ПЭ-покрытий на максимальные значения  $f$  (1, 3) для покрытий, окисленных при 433 (а) и 453 К (б), и время (2, 4), необходимое для достижения максимальной величины при 433 (а) и 453 К (б)

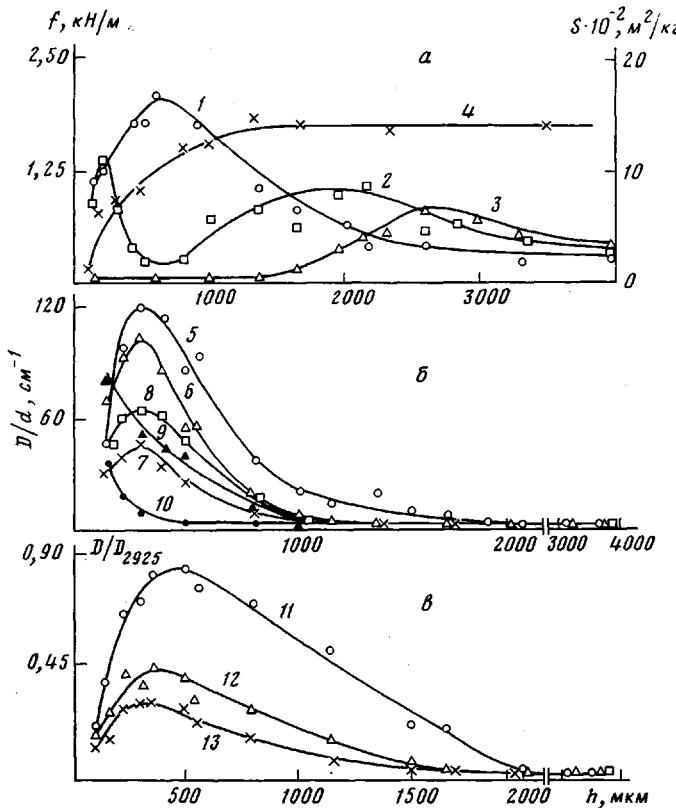


Рис. 3. Влияние толщины ПЭ-покрытий на стали, окисленных при 453 К в течение 0,6 (1), 1,2 (2, 10), 2,7 (8, 9) и 3,6 кс (3, 4, 5-7, 11-13), на сопротивление отслаиванию  $f$  (1-3), на площадь пика плавления  $S$  (4) (а), на накопление в граничащем со сталью слое солей карбоновых кислот (5, 8, 11), карбонильных (6, 9, 10, 12) и эфирных групп (7, 13) (б, в); б - данные, полученные методом ИК-спектроскопии пропускания для граничащего слоя толщиной 10  $\mu\text{м}$ ; в - данные, полученные методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Здесь и на рис. 5:  $D$  - оптическая плотность,  $d$  - эффективная толщина поглощающего слоя

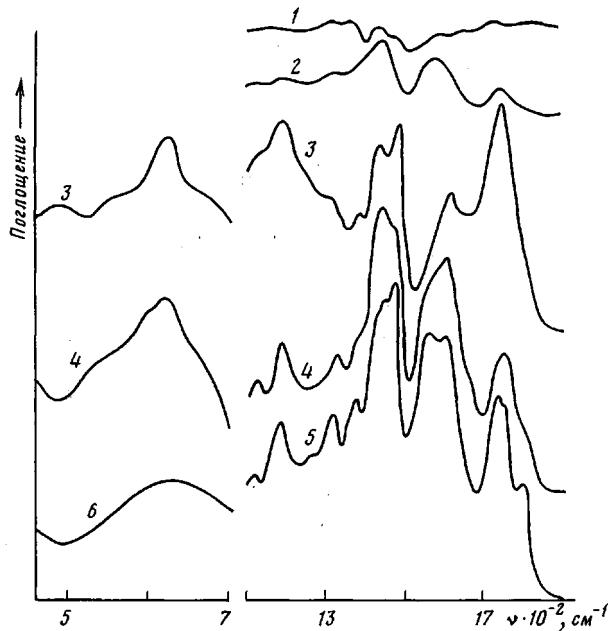


Рис. 4. ИК-спектры пропускания (1, 5) граничащего со сталью слоя толщиной 10 мкм (5) и остатков полимера на стали (1), а также ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения (2–4, 6) поверхности окисленной стали (6), стали, отслоенной от ПЭ-покрытия (2), и поверхности покрытия, контактировавшего со сталью, до (4) и после обработки в течение 7,2 кс раствором серной кислоты (3). Толщина покрытия 300 (1) и 500 мкм (2–5); время окисления при 453 К 0,6 (1); 1,8 (2); 3,6 кс (3–5)

максимумом, при средних  $\tau$  кривой с двумя максимумами, при больших  $\tau$  кривой с максимумом (рис. 3, а, кривые 1–3).

При увеличении  $\tau$  для покрытий на стали в отличие от покрытий на алюминии  $f$  уменьшается после достижения максимума практически до нуля, а в слое, граничащем с подложкой, накапливаются соли карбоновых кислот — продукты контактных реакций карбоновых кислот, образующихся при окислении ПЭ с металлом. При понижении  $f$  с увеличением  $\tau$  уменьшается количество полимера, остающегося на подложке после ее отслаивания, и возрастает содержание на ней солей карбоновых кислот. При низких значениях  $f$  остающийся на подложке слой практически весь состоит из солей карбоновых кислот (полоса поглощения симметричных колебаний карбоксилат-аниона  $1600\text{ см}^{-1}$ , антисимметричных —  $1440\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4, кривая 2). На отслоенной поверхности полимерного покрытия также фиксируются преимущественно соли карбоновых кислот (рис. 4, кривая 4). Следовательно, разрушение происходит по слою солей, а снижение  $f$  при увеличении  $\tau$  связано с их накоплением в зоне адгезионного контакта. Большое количество солей обнаруживается в слое толщиной 10 мкм, срезанном с поверхности отслоенного покрытия, бывшей в контакте с подложкой (рис. 4, кривая 5). Регистрируются они также в покрытиях, имеющих максимальные значения  $f$  (рис. 4, кривая 1). Кроме того, для отслоенного от подложки покрытия наблюдается сильное поглощение в области  $500$ – $700\text{ см}^{-1}$  (рис. 4, кривая 4), характерное для связи кислород — металл в карбоксилатах и оксидах железа (рис. 4, кривая 6). Оксиды железа в полимере могут образовываться вследствие окисления атомарного металла, появляющегося при распаде солей или при диффузии ионов и атомов металла в полимер. Ранее [1] было показано, что если к окисленному на каталитически неактивных подложках (алюминий, стекло) ПЭ-покрытию прессовать расплавленную неокисленную ПЭ-пленку, то значение  $f$ , снизившееся при увеличении  $\tau$ , увеличивается вследствие перехода части низкомолекулярных продуктов окисления (карбоновых кислот и т. п.) из

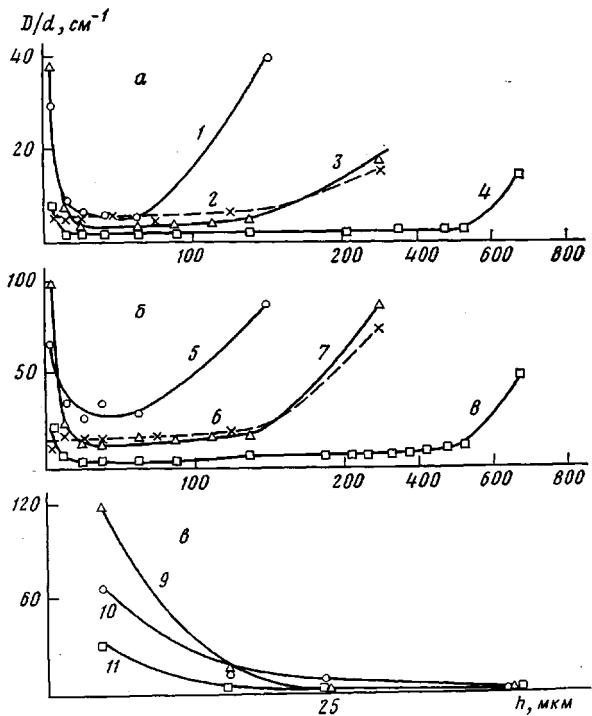


Рис. 5

Рис. 5. Распределение по толщине  $h$  эфирных (а) и карбонильных групп (б), а также солей карбоновых кислот (в) для покрытий толщиной 200 (1, 5, 10), 300 (2, 3, 6, 7, 9) и 800 мкм (4, 8, 11), окисленных при 453 К в течение 3,6 кс на алюминии (2, 6) и на стали (1, 3, 4, 5, 7, 8, 9-11)

Рис. 6. Влияние времени окисления  $\tau$  при 453 К на накопление в граничащем со сталью слое ПЭ-покрытий толщиной 200 (1, 5, 9), 500 (2, 4, 8) и 800 мкм (3, 6, 7) карбонильных групп (а), солей карбоновых кислот (б) и изменение площади пика плавления  $S$  (в) на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии. Для зависимостей  $S-\tau$  толщина анализируемого слоя 10 мкм

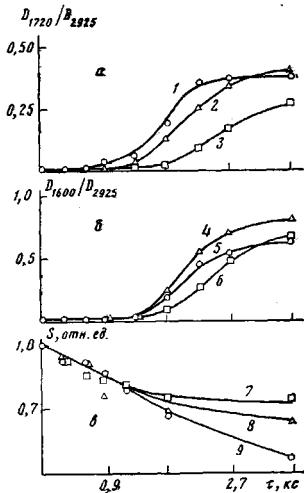


Рис. 6

зоны адгезионного контакта в припрессованную пленку. Если проделать такую же операцию с покрытиями, окисленными на стали, то существенного восстановления значения  $f$  не происходит. Это также является свидетельством того, что причина спада величины  $f$  при окислении ПЭ-покрытий на стали заключается в накоплении в зоне адгезионного контакта малорастворимых в ПЭ солей карбоновых кислот.

Для условий, при которых значение  $f$  покрытий на стали с увеличением  $\tau$  падает (рис. 1, а), водостойкость адгезионных соединений увеличивается. Водостойкость повышается также при увеличении  $h$  покрытий, когда наблюдается возрастание концентрации солей в граничащем с подложкой слое. Однако такие адгезионные соединения ПЭ со сталью являются нестойкими в минеральных кислотах. Например, в водном растворе серной кислоты происходит самоотслаивание покрытий. Эти результаты легко объясняются, если учесть, что карбоксилаты железа нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в серной кислоте и ее водных растворах. При растворении происходит реакция с образованием растворимых в воде сульфатов железа и карбоновой кислоты. Соли карбоновых кислот в отслоенных тонких покрытиях после их обработки в серной кислоте не обнаруживаются, а в толстых покрытиях их количество уменьшается (рис. 4, кривая 3). Как и следовало ожидать, одновременно увеличивается содержание карбоновых кислот в полимере, что характеризуется возрастанием интенсивности пика в области  $1710-1720 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, кривая 3). При этом уменьшается интенсивность поглощения в области  $500-700 \text{ cm}^{-1}$ . Последнее согласуется с предположением о том, что поглощение в указанной области связано с оксидами металла.

Карбоксилаты железа плохо растворимы в расплаве ПЭ и интенсивно накапливаются в граничащем с подложкой слое при формировании покрытий. Отметим, что аналогичные соли свинца, а также меди значительно лучше растворяются в расплаве ПЭ [5–7] и значение  $f$  для покрытий на свинце и на меди при увеличении  $\tau$  не уменьшается до нулевых значений [10, 11]. При увеличении  $h$  толщина слоя покрытия, в котором регистрируются соли карбоновых кислот, уменьшается (рис. 5, в) вследствие локализации окисления в более тонком граничащем с подложкой слое покрытия (рис. 5, а, б, кривые 1, 3–8). Для ПЭ-покрытий на каталитически активной подложке в отличие от покрытий на каталитически неактивной подложке окисление наиболее интенсивно происходит в граничащем с подложкой слое, а также в поверхностном (наружном) слое (рис. 5, а, б). Для толстых покрытий окисление граничащего с подложкой и поверхностного слоев осуществляется независимо, а степень окисления граничащего с подложкой слоя меньше, чем у тонких покрытий (рис. 5, а, б, кривые 1, 4, 5, 8; рис. 6, а). При этом на определенной глубине от поверхности покрытия концентрация карбонильных групп резко уменьшается (рис. 5, б, кривая 8). По-видимому, на этой глубине концентрация кислорода в полимере недостаточна, чтобы преодолеть индукционный период окисления без каталитического воздействия подложки. Не исключено, что это связано с диффузией низкомолекулярных карбонилсодержащих продуктов окисления, образующихся в наружном слое. Для толстых покрытий, у которых окисление граничащего с подложкой и поверхностного слоев происходит независимо, растворимые в полимере низкомолекулярные продукты окисления, образующиеся в граничащем с подложкой слое полимера, могут диффундировать в среднюю неокисленную или малоокисленную часть покрытия. Эта часть покрытия для окисленного граничащего с подложкой слоя полимера может выполнять функцию «припрессованной пленки». При малых толщинах происходит взаимовлияние процессов окисления в граничащих с подложкой и в поверхностных слоях (рис. 5, а, б, кривые 1, 5). При этом концентрация карбонильных, эфирных и других кислородсодержащих групп в слое, граничащем с подложкой, уменьшается с уменьшением  $h$  покрытий при больших  $\tau$  (рис. 5, а, б; кривые 1, 3, 5, 7), т. е. зависимость концентрации этих групп в граничащем с подложкой слое от толщины покрытия может описываться кривой с максимумом (рис. 3, б, в; кривые 6, 7, 12, 13; рис. 6, а). Аналогичной по характеру зависимости описывается при этом накопление в граничащем с подложкой слое солей карбоновых кислот (рис. 3, б, в, кривые 5, 8, 11; рис. 6, б). Уменьшение концентрации кислородсодержащих групп и солей в граничащем с подложкой слое тонких покрытий на стали при уменьшении их толщины для постоянных  $T$  и  $\tau$  связано с участием каталитически активной подложки в окислении наружного поверхностного слоя покрытий. Соли карбоновых кислот лучше растворимы в частично окисленном ПЭ и регистрируются для более тонких покрытий, например, методом ИК-спектроскопии в более удаленных от подложки слоях (рис. 5, в, кривая 10). При этом происходит более быстрое окисление поверхностного слоя (рис. 6, а, кривая 1), увеличивается окислительная связка макромолекул, способствующая аморфизации ПЭ, и раньше наступает характерный для окисления ПЭ-пленок на каталитически активных металлах (медь, свинец и др.) эффект автоингибиции окисления [5, 12] (рис. 6, а, кривые 1, 2). В результате уменьшается удельная (приходящаяся на единицу толщины), а также общая степень окисления покрытий (рис. 6, а, кривые 1, 2; рис. 7). Чем выше степень окисления, тем больше образуется низкомолекулярных карбоновых кислот в покрытии. Следовательно, определенный вклад в накопление солей в граничащем с подложкой слое тонких покрытий могут вносить и карбоновые кислоты, диффундирующие из наружного слоя в зону адгезионного контакта. При окислении происходит аморфизация граничащего с подложкой слоя полимера (рис. 3, а, кривая 4; рис. 6, в). Если условия автоингибиции не достигнуты, то степень окисления ПЭ-покрытий, а также граничащего с подложкой слоя полимера уменьшается при увеличении  $h$  (рис. 3, б, кривые 9, 10). Отметим, что основные изменения значе-

ния  $f$  происходят в условиях, когда автоингибирование еще не достигается (рис. 1, б; рис. 3; рис. 6, а).

Полученные данные показывают, что толщина покрытий существенно влияет на степень окисления граничащего с катализически активной подложкой слоя, на накопление в нем солей карбоновых кислот и на адгезию покрытий к подложке. Для тонких покрытий при малых  $t$ , когда автоингибирование окислительного процесса не достигнуто, увеличение толщины покрытия приводит к уменьшению скорости накопления карбонильных и эфирных групп в граничащем с подложкой слое (рис. 6, а, кривые 1, 2; рис. 3, б, кривые 8, 10) и к увеличению скорости накопления в нем солей

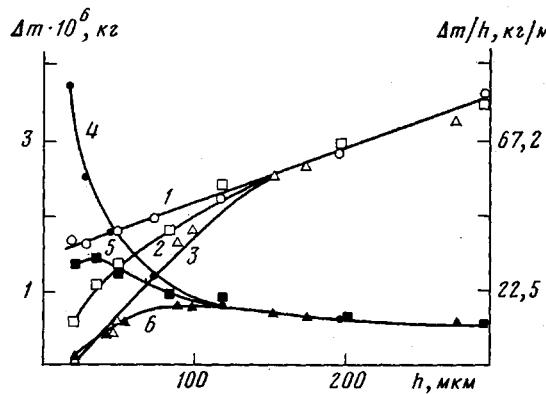


Рис. 7. Влияние толщины ПЭ-покрытий на алюминий (1–4), стали (2, 5) и меди (3, 6) на приращение массы  $\Delta m$  (1–3) и удельное приращение массы  $\Delta m/h$  (4–6), по данным ТГА, при окислении ПЭ-покрытий в неизотермических условиях

(рис. 6, б, кривые 4, 5; рис. 3, б, кривая 8). Так как спад величины  $f$  на зависимостях  $f$  от  $t$  обусловлен накоплением в зоне адгезионного контакта солей, смещение максимума  $f$  в область меньших  $t$  при увеличении  $h$  тонких покрытий связано с увеличением скорости накопления солей, а не с изменением степени окисления полимера, как можно было ожидать исходя из существующих представлений [8, 9]. При этом зависимость максимальных значений  $f$  от  $h$  покрытий описывается кривой с максимумом (рис. 3, а, кривые 1, 3), что можно объяснить уменьшением толщины окисленного граничащего с подложкой слоя полимера. Известно [13], что зависимость прочности соединений металлов с полимерами от толщины промежуточного тонкого окисленного полимерного слоя описывается кривой с максимумом. Определенную роль при этом может играть аморфизация граничащего с подложкой слоя полимера. Для толстых покрытий (1200 мкм и более) максимум величины  $f$  смещается в область больших значений  $t$  при увеличении  $h$  (рис. 1, б, кривые 8–10), что связано, по нашему мнению, с влиянием толщины пленки на количество кислорода, проникающего в зону адгезионного контакта, т. е. с диффузионным ограничением контактного окисления.

Явления, аналогичные наблюдаемым при увеличении толщины ПЭ-пленок на стали (уменьшение  $t$ , соответствующего максимуму  $f$ , и увеличение при этом максимальных значений  $f$  [14], увеличение водостойкости [15]), наблюдаются при введении в ПЭ, контактирующий со сталью, неорганических наполнителей типа окиси алюминия, талька и др., относящихся к классу неорганических сорбентов. Ранее было показано, что эти наполнители способствуют локализации окисления, т. е. уменьшению толщины окисленной зоны ПЭ-пленок [16], препятствуют распространению зоны окисления [17], сорбируют карбоновые кислоты [18]. Это позволяет предположить, что в изменении адгезии ПЭ к стали при введении в него такого рода наполнителей существенную роль играют процессы локализации окисления, уменьшение в зоне адгезионного контакта карбоновых кислот и увеличение в этой зоне их солей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2498.
2. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Кузавков А. И. Докл. АН БССР, 1976, № 5, с. 417.
3. Белый В. А., Егоренков Н. И. Докл. АН БССР, 1970, № 12, с. 1100.
4. Лобанов Ю. Е. Механика полимеров, 1970, с. 932.
5. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 2, с. 397.
6. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 6, с. 1376.
7. Белый В. А., Егоренков Н. И., Лин Д. Г. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 10, с. 787.
8. Калнинь М. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1967. 24 с.
9. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. М. Адгезия полимеров к металлам. Минск: Наука и техника, 1971, с. 233.
10. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 5, с. 1148.
11. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Цыганок В. Н., Белый В. А. Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук, 1974, № 2, с. 105.
12. Егоренков Н. И. В кн.: Металлополимерные материалы и изделия. М.: Химия, 1979, с. 19.
13. Песецкий С. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1980. 16 с.
14. Калнинь М. М., Метнице Е. О., Карливан В. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 38.
15. Калнинь М. М., Рейхманис П. К., Дзенис М. Я. Изв. АН ЛатвССР, 1980, № 2, с. 116.
16. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Лин Д. Г. В кн.: Термический анализ. Рига: Зи-натне, 1979, т. 2, с. 7.
17. Егоренков Н. И., Белый В. А. В кн.: Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. М., 1969, с. 112.
18. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1385.

Институт механики металлополимерных  
систем АН БССР

Поступила в редакцию  
15.V.1981

## CONTACT OXIDATION AND ADHESION OF POLYETHYLENE COATINGS TO STEEL

*Yegorenkov N. I., Kuzavkov A. I., Doktorova V. A.*

### Summary

The influence of conditions of PE oxidation on the ply-separation resistance of films on steel surface has been studied. The decrease of the ply-separation resistance at oxidation is related mainly with the accumulation in the coating boundary layer of products of contact reactions which are salts of carboxylic acids poorly soluble in the polymer.