

УДК 541(64+183)

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИЭТИЛЕНА К МЕТАЛЛАМ  
ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*Егоренков Н.И., Кузавков А.И.*

Изучено влияние температур (80–295 К) на адгезию полиэтиленовых покрытий к металлам (сопротивление отслаиванию металлической фольги-подложки). Показано, что уменьшение температуры испытаний и увеличение скорости отслаивания существенно (в несколько раз) увеличивают сопротивление отслаиванию, изменяя характер разрушения адгезионных соединений. Интенсивность увеличения сопротивления отслаиванию зависит от толщины покрытия, природы и толщины фольги-подложки. Эффективность усиливающих адгезию полиэтилена факторов (окисление, наполнение, введение перекисных соединений и т. д.) снижается при уменьшении температуры испытаний. Приводятся данные по адгезии других полимеров и обсуждаются причины наблюдавшихся явлений.

Адгезии ПЭ к металлам посвящено значительное число работ [1–8]. В большинстве из них изучалось влияние на адгезию окислительных процессов в ПЭ и факторов, их контролирующих. Установлено, что умеренное окисление ПЭ способствует увеличению адгезии. Исследования адгезии в большинстве случаев были проведены при комнатных температурах (285–300 К). Известно, однако, что адгезия полимеров к металлам, характеризуемая прочностью металлополимерного соединения (например, сопротивлением расслаиванию), существенно зависит от релаксационных свойств полимеров и соответственно от температуры испытаний [9–11]. Ранее [12–14] отмечалось, что сопротивление расслаиванию и равномерному отрыву адгезионных соединений ПЭ с металлом также изменяется при изменении температуры испытаний.

Цель данной работы – изучение адгезии ПЭ-покрытий к металлам при криогенных температурах (до 80 К) в зависимости от времени окисления ПЭ при получении покрытий, от содержания в ПЭ неорганического наполнителя, от присутствия в зоне адгезионного контакта перекисного соединения, от природы металла-подложки и от скорости расслаивания соединений. Для сравнения изучали также адгезию некоторых других полимеров к металлам при криогенных температурах.

В экспериментах использовали следующие полимеры: ПЭ высокой плотности (ГОСТ 16338-70), ПП (ТУ 6-05-1849-78), ПЭТФ (ТУ 6-05-1597-72), полиамид-12 (П-12) (ТУ 6-05-1309-72), эпоксидная композиция П-ЭП-177 (ГУ-6-10-11-39-76), поливинилбутират (ПВБ) (ГОСТ 9439-60). В качестве подложек использовали алюминиевую фольгу толщиной 50, 100 и 200 мкм (ГОСТ 618-73), стальную фольгу толщиной 50 мкм (ГОСТ 503-71), tantalовую фольгу толщиной 50 мкм (ГУ 95311-75) и никелевую фольгу толщиной 50 мкм (ГОСТ 2170-73). Адгезионные соединения полимеров с металлическими фольгами формировали термическим прессованием образцов фольга – полимер – фольга при давлении 100–150 МПа и температурах 442 (ПП), 453 (ПЭ, П-ЭП-177, ПВБ), 473 (П-12), 543 К (ПЭТФ). Время прессования 1 мин (ПЭ, ПП, ПЭТФ, ПВБ, П-12) и 30 мин (П-ЭП-177). Затем образцы извлекали из пресса и охлаждали на воздухе. Отслаивая фольгу с одной стороны образца, получали покрытие полимер – фольга. ПЭ-покрытия при необходимости подвергали дополнительному термоокислению в расплавленном состоянии. Адгезию оценивали методом отслаивания фольги под углом 180° в криокамере (разрывная машина ZP-40) и характеризовали сопротивлением отслаиванию в кН/м. Тип разрушения соединений контролировали методами ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) (прибор UR-20), дифференциально-сканирующей калориметрии (прибор ДСМ-2) и оптической микроскопии (микроскоп NU-2). Обработку результатов измерений сопротивления отслаиванию проводили по ГОСТ 15140-78.

На рис. 1 (кривые 1–7), рис. 2 и рис. 3 представлены данные по влиянию температуры испытаний (разрушения) на сопротивление отслаиванию

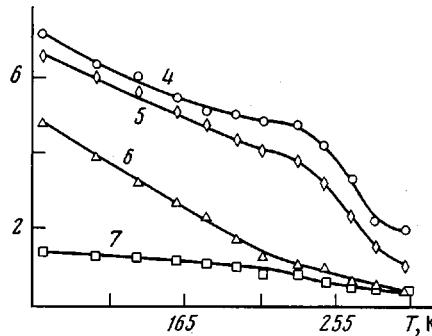
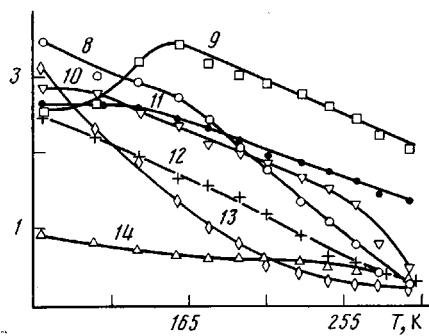
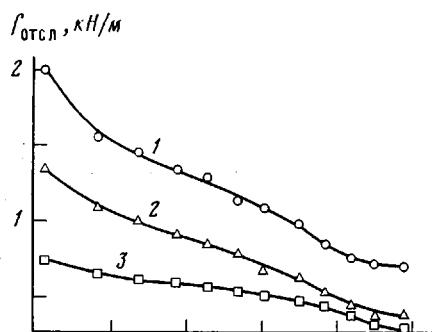
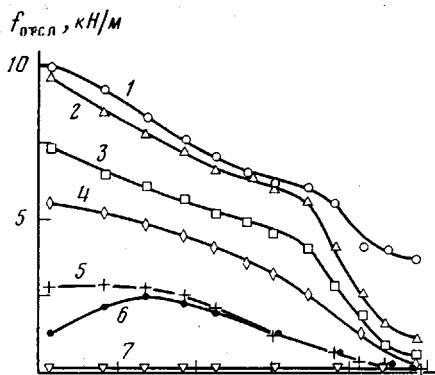


Рис. 1

Рис. 2

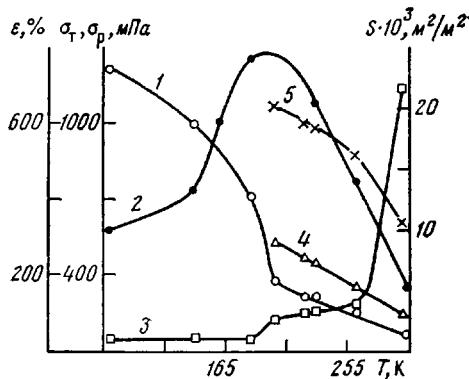
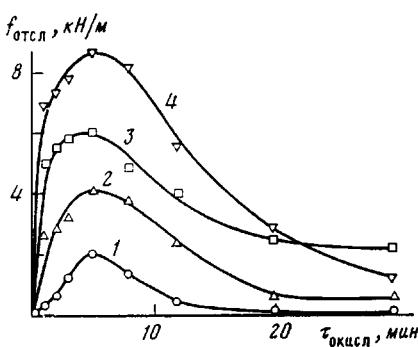


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 1. Зависимость сопротивления отслаиванию фольги-подложки от температуры испытаний для адгезионных соединений ПЭ (1-7), ПП (8, 14), П-ЭП-177 (9, 12), П-12 (10), ПВБ (11), ПЭТФ (13) со сталью (1-8, 12, 13) и алюминием (9-11, 14). Время окисления ПЭ-покрытий при 453 К составляет 2 (2, 3), 10 (1), 12 (4), 20 (5, 7) и 30 мин (6). Толщина слоя полимера 500 мкм. 1 – ПЭ, содержащий 15 об. % окиси алюминия; 2 – поверхность стали обработана в 5%-ном растворе перекиси дикумила

Рис. 2. Зависимость сопротивления отслаиванию фольги-подложки толщиной 200 (1), 100 (2) и 50 мкм (3-7) для ПЭ-покрытий толщиной 500 (1-3, 5, 7), 600 (4) и 200 мкм (6) от температуры испытаний. 1-3 – алюминий, 4-6 – tantal, 7 – никель

Рис. 3. Влияние времени окисления  $\tau_{окисл}$  при 453 К ПЭ-покрытий толщиной 500 мкм на сопротивление отслаиванию стальной фольги при температурах испытания 295 (1), 243 (2), 163 (3) и 80 К (4)

Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения  $\sigma_p$  (1, 5), предела текучести  $\sigma_t$  (4), относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon$  (3) ПЭ-пленок и удельной площади пика плавления  $S$  (2) остатков полимера на поверхности отслоенной стальной фольги-подложки от температуры испытаний при скорости деформации 0,06 мм/с, 1 –  $\sigma_p$ , рассчитанное на исходное сечение, 5 – на действительное сечение

$f_{отсл}$  металлической фольги-подложки от ПЭ-покрытия. Для адгезионных соединений ПЭ, имеющих низкие значения  $f_{отсл}$  (0,1–0,8 кН/м) и визуально адгезионный характер разрушения при комнатной температуре, уменьшение температуры до 80 К приводит к значительному (на порядок и более) увеличению  $f_{отсл}$ . Например, для немодифицированного ПЭ-покрытия на стали значение  $f_{отсл}$  при комнатной температуре составляет 0,6 кН/м, а при 80 К – 7,3 кН/м (рис. 1, кривая 3).

Существенное увеличение  $f_{отсл}$  наблюдается также для покрытий и склеек металл – полимер – металл на основе других кристаллических (ПП, ПЭТФ, П-12) (рис. 1, кривые 8, 10, 13, 14) и аморфных (ПВБ, П-ЭП-177) (рис. 1, кривые 9, 11, 12) полимеров. При уменьшении температуры увеличиваются модуль упругости и твердость полимеров [12, 15, 16], а также разрывная прочность и предел текучести (рис. 4, кривые 1, 4, 5), уменьшается относительное удлинение при разрыве (рис. 4, кривая 3). Температура стеклования ( $\beta$ -перехода) кристаллического ПЭ составляет 200–240 К. Этот переход связывают с началом коллективной релаксации в участках с неупорядоченной структурой ПЭ [17]. При более высоких температурах наблюдается образование шейки при растяжении пленок ПЭ, образцы имеют предел текучести и большое относительное удлинение при разрыве (рис. 4, кривые 3–5). При температурах выше 200–240 К наиболее интенсивно растет  $f_{отсл}$  в случае уменьшения температуры испытаний (рис. 1, кривые 1–6; рис. 2).

Существенно повышается  $f_{отсл}$  также при увеличении скорости отслаивания при комнатной температуре. Например, возрастание скорости с 0,06 до 0,5 м/с приводит к увеличению  $f_{отсл}$  ПЭ-покрытий на стали при 295 К с 0,4 до 4,0 кН/м, а при 100 К – с 6,0 до 9,5 кН/м.

При уменьшении температуры испытаний и увеличении скорости отслаивания наблюдается переход визуально адгезионного разрушения в визуально когезионное. Однако в обоих случаях разрушение локализуется в окрестностях адгезионного контакта, т. е. является граничным (толщина слоя полимера, остающегося на подложке, составляет <0,2% от толщины полимерного покрытия). По данным ИК-спектроскопии МНПВО и дифференциально-сканирующей микрокалориметрии, с уменьшением температуры и увеличением скорости отслаивания увеличивается количество материала покрытия, остающегося на подложке после отслаивания (рис. 5, кривые 1, 3, 4, 6, 8, 9). Некоторые авторы [18] считали, что увеличение степени «когезионности» типа разрушения адгезионных соединений полимеров при увеличении скорости отслаивания и соответственно переход адгезионного разрушения в когезионное или смешанное принципиально невозможны.

Расслаивание при комнатной температуре адгезионных соединений ПЭ, имеющих  $f_{отсл} = (0,1–0,5)$  кН/м, сопровождается возникновением тяжей и постепенным отрывом (отслаиванием) их от подложки. В результате поверхность полимера покрывается системой куполообразных образований [8]. При этом появление тяжей, их вытяжка и отслаивание происходят одновременно. При увеличении скорости отслаивания подложки или при уменьшении температуры отслаивание микротяжей происходит медленнее, чем их вытяжка. Наблюдается, утоньшение и разрыв тяжей, т. е. переход к смешанному типу разрушения. Увеличение «когезионности» типа разрушения при уменьшении температуры до 200 К и при повышении скорости отслаивания связано не с увеличением толщины слоя полимера, остающегося на подложке после отслаивания, а с увеличением количества и длины разрывающихся при расслаивании микротяжей полимера. Образование тяжей, по-видимому, происходит за счет вытягивания из покрытия и деформирования кристаллических образований (например, кристаллитов) механические свойства которых в меньшей степени изменяются при понижении температуры [15]. Отсюда следует, что одновременное увеличение  $f_{отсл}$  незэффективной толщины слоя полимера, остающегося после отслаивания на подложке (масса полимера, отнесенная к площади отслоенной подложки и плотности полимера), еще не является доказательством того, что возрастание  $f_{отсл}$  связано с упрочнением грани-

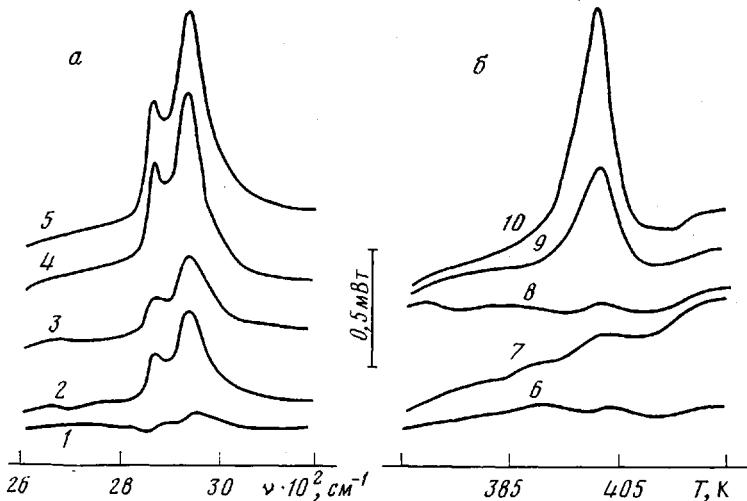


Рис. 5. Спектры МНПВО (1–4) (а) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (6–9) (б) стальной фольги после отслаивания ее от ПЭ-шокрытий толщиной 500 мкм при 295 (1, 2, 4, 6, 7, 9) и 90 К (3, 8) со скоростью 0,06 (1–3, 6–8) и 0,5 м/с (4, 9). б – ИК-спектр и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии ПЭ соответственно. Время окисления при формировании покрытий 1 (1, 3, 4, 6, 8, 9) и 5 мин (2, 7)

чащего с подложкой слоя полимера, который разрушается при расслаивании в процессе образования тяжей (для температур выше 200 К). Увеличение  $f_{отсл}$  может быть связано с повышением адгезионной прочности, имеющей кинетическую природу, прочности низкомолекулярного гравицающего с подложкой слоя, с соответствующим увеличением числа и длины микротяжей (рис. 6), а также площади зоны разрушения, перекрытой микротяжами. Максимальное количество полимера, остающегося на подложке после ее отслаивания, наблюдается в области температур  $\beta$ -перехода (рис. 4, кривая 2; рис. 6, а, в, д), когда может реализоваться вынужденная эластичность полимера.

Полученные данные позволяют, по нашему мнению, утверждать, что основной причиной низких значений  $f_{отсл}$  при комнатной температуре является высокая молекулярная подвижность в контактной зоне полимера с металлом. Она может быть обусловлена присутствием в этой зоне низкомолекулярных соединений, в том числе низкомолекулярных гомологов ПЭ, или неупорядоченностью макромолекул, обусловленной торможением кристаллизации полимера поверхностью подложки. Известно, что в полимерных пленках низкомолекулярные соединения преимущественно концентрируются в поверхностном слое [19]. Подавление кристаллизации полимеров в пристенных, граничащих с твердой поверхностью слоях, описано в работе [20].

Можно провести аналогию между переходом визуально адгезионного разрушения металлополимерных соединений в когезионное при уменьшении температуры от 295 до 80 К, т. е. переходом от разрушения по границе материалов к разрушению по полимеру, и переходом от межкристаллического к внутрикристаллическому разрушению поликристаллических тел, например металлов. Как и в случае металлов [21], такой переход может быть обусловлен более сильным увеличением прочности межфазного слоя в сравнении с прочностью кристаллических образований полимера.

Введение в ПЭ неорганических полимерных наполнителей (окиси алюминия, силикагеля и др.), являющихся эффективными сорбентами низкомолекулярных веществ (особенно продуктов окисления полиэтилена), а также эффективными зародышебобразователями для сферолитов (уменьшается фракционирование полимера вследствие измельчения сферолитной структуры), введение в зону адгезионного контакта перекисных соединений, вызывающих окисление и сшивание макромолекул, а также увеличе-

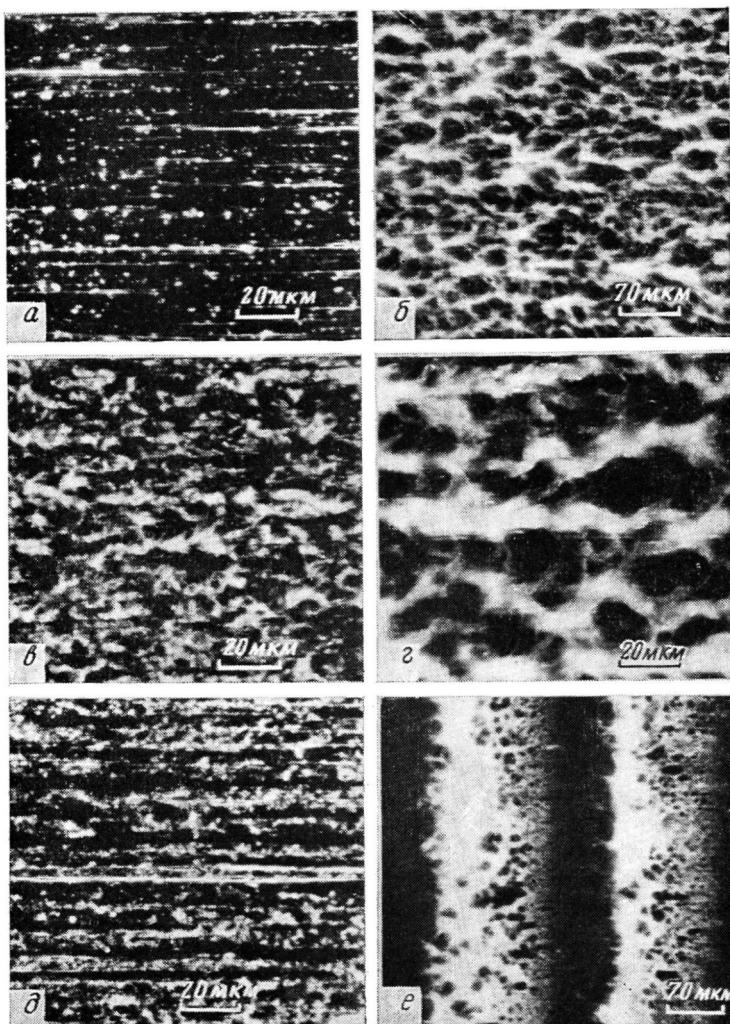


Рис. 6. Микрофотографии поверхности стальной фольги, отслоенной при 295 (а, б, г, е), 185 (в) и 80–90 К (д) от ПЭ-покрытия со скоростью 0,06 (а, в, д), 0,5 (б, г) и 10 м/с (е)

ние времени и температуры окисления (до определенных пределов, повышают значение  $f_{\text{отсл}}$  [1, 3, 9]. Все эти факторы могут способствовать уменьшению количества низкомолекулярных соединений в граничащем с металлом слое полиэтилена и увеличению склонности полиэтилена к образованию тяжей.

Для адгезионных соединений ПЭ с металлом, имеющих при комнатной температуре  $f_{\text{отсл}}=0,1$  кН/м и выше, интенсивность увеличения  $f_{\text{отсл}}$  при уменьшении температуры тем меньше, чем выше  $f_{\text{отсл}}$  при комнатной температуре (рис. 3, кривые 1, 4).

Соответственно при понижении температуры уменьшается эффективность усиливающих адгезию факторов (наполнение, введение перекисных соединений, увеличение скорости отслаивания) (рис. 1, кривые 1–3). Например, введение в ПЭ 15 об.% окиси алюминия увеличивает  $f_{\text{отсл}}$  ПЭ-покрытий на стали при комнатной температуре с 2,0 до 3,6 кН/м, т. е. в 1,8 раза, а при 80 К – с 8,7 до 10,2 кН/м, т. е. всего на 17% (рис. 1, кривая 1; рис. 3, кривые 1, 4). Так как рассматриваемые факторы при комнатной температуре увеличивают не только  $f_{\text{отсл}}$ , но и количество полимера остающегося на подложке после отслаивания, т. е. степень «когезионности» разрушения соединения, можно сделать вывод о том, что чем выше когезионность разрушения соединения, тем менее интенсивно  $f_{\text{отсл}}$  увеличивается при уменьшении температуры.

Интенсивность изменения усиливающих  $f_{отсл}$  факторов зависит также от природы отслаиваемой металлической фольги-подложки. Наиболее интенсивно  $f_{отсл}$  при уменьшении температуры увеличивается для покрытий на стали.

Это может быть связано с различием в механических свойствах подложек из разных металлов при их одинаковой толщине. При увеличении жесткости отслаиваемой фольги (например, при увеличении ее толщины) интенсивность изменения  $f_{отсл}$  и разница абсолютных значений  $f_{отсл}$  при уменьшении температуры несколько увеличиваются (рис. 2).

При этом следует иметь в виду, что увеличение толщины фольги уменьшает относительную толщину полимерного слоя в системе покрытие – подложка, а такого рода уменьшение должно снижать интенсивность изменения  $f_{отсл}$  при понижении температуры. Если бы относительного уменьшения толщины слоя полимера не было, то можно было бы ожидать большей эффективности влияния на  $f_{отсл}$  повышения жесткости фольги, обусловленной увеличением ее толщины. Полученные данные показывают, что эффективность увеличения  $f_{отсл}$  при изменении природы металлической фольги-подложки постоянной толщины увеличивается в такой же последовательности, как и модуль упругости металла фольги-подложки: сталь – tantal – никель – алюминий. Отметим, что толщина и модуль упругости фольги-подложки, изменяющие  $f_{отсл}$  покрытий при комнатной температуре, относятся к другой группе факторов в сравнении с факторами, рассматриваемыми выше (окисление полимера, введение наполнителей и т. д.), так как эффективность их влияния на  $f_{отсл}$  не уменьшается при понижении температуры.

Определенный вклад в изменение эффективности влияния температур на  $f_{отсл}$  при изменении природы металла-подложки могут также вносить различия структуры и химических свойств граничащего с металлом слоя полимера, обусловленные влиянием металла на контактное окисление и структурообразование. Например, увеличение времени окисления ПЭ-покрытий на стали (катализически активном металле [3, 9]) изменяет не только эффективность влияния температуры на  $f_{отсл}$ , но и характер температурной зависимости  $f_{отсл}$  (рис. 1, кривые 3–7). Окисление ПЭ-покрытий на стали, по данным ИК-спектроскопии МНПВО, начинается в граничащем с подложкой слое полимера. При этом в зоне адгезионного контакта наблюдается накопление солей карбоновых кислот – продуктов контактных реакций их кислот с металлом подложки, образующихся при окислении полимера. Уменьшение  $f_{отсл}$  ПЭ-покрытий при увеличении времени окисления связано в основном с накоплением в зоне адгезионного контакта низкомолекулярных соединений, в том числе солей карбоновых кислот железа, малорастворимых в ПЭ [22]. Появление при низких температурах хрупкости в процессе отслаивания сильноокисленных ПЭ-покрытий, имеющих низкие исходные значения  $f_{отсл}$ , по-видимому, связано с накоплением солей (рис. 1, кривая 6). У таких соединений при предварительном контакте с жидким азотом  $f_{отсл}$  уменьшается почти до нулевых значений (рис. 1, кривая 7).

Существенное влияние на  $f_{отсл}$ , а также на интенсивность изменения  $f_{отсл}$  при уменьшении температуры оказывает толщина полимерного покрытия (рис. 2, кривые 4, 6) (толщину покрытий для корректности уменьшили срезанием поверхностного слоя покрытий, полученных в одинаковых термических условиях).

Природа и толщина подложки, толщина покрытия, метод отслаивания (отслаивание подложки от покрытия или покрытия от подложки) и угол отслаивания, изменяя напряженное состояние, а также условия релаксации напряжений и деформирования полимера в зоне адгезионного контакта, влияют не только на  $f_{отсл}$ , но и на характер разрушения адгезионных соединений. Например, если отслаивать не фольгу-подложку от ПЭ-покрытия, а покрытие от фольги-подложки, то  $f_{отсл}$  будет выше. При температурах  $<200$  К покрытие становится хрупким и разрушается при отслаивании, т. е. при уменьшении температуры от комнатной до 200 К

граничный характер разрушения в этом случае переходит в когезионный по объему полимера.

Таким образом, температура испытаний существенно влияет не только на  $f_{\text{отсл}}$  и характер разрушения адгезионных соединений, но и на эффективность увеличивающих  $f_{\text{отсл}}$  факторов (введение неорганических наполнителей, перекисных соединений, увеличение скорости отслаивания, толщины слоя полимера и т. д.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 5, с. 1148.
2. Гуль В. Е., Вахрушина Л. А., Дворецкая Н. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 122.
3. Калнинь М. М., Рейхманис П. К., Даенис Н. Я. Изв. АН ЛатвССР, 1980, № 2, с. 116.
4. Евтуков Н. З., Яковлев А. Д., Гольденберг А. П., Золотарев В. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 346.
5. Bright K., Malpass B. W. Europ. Polymer, 1968, v. 4, № 3, p. 431.
6. Sykes J. M., Hoar T. P. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 6, p. 1385.
7. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2498.
8. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 663.
9. Егоренков Н. И. В кн.: Металлополимерные материалы и изделия. М.: Химия, 1979, с. 19.
10. Гуль В. Е., Дворецкая Н. М., Иотова Н. Х. Докл. АН СССР, 1965, т. 162, № 5, с. 1109.
11. Малинский Ю. М., Прокопенко В. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1964, т. 6, № 10, с. 1932.
12. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. В кн.: Физика прочности композиционных материалов. Л.: Изд-во АН СССР, 1979, с. 124.
13. Егоренков Н. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 83.
14. Kraus G., Manson J. E. J. Polymer Sci., 1950, v. 6, № 5, p. 625.
15. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 44.
16. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1971, с. 213.
17. Осинцева Л. А., Златкевич Л. Ю., Константинопольская М. Б., Никольский В. Г., Сокольский В. А., Крюков А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 340.
18. Москвитин Н. И. Склейивание полимеров. М.: Лесная пром-сть, 1968, с. 290.
19. Штурман А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. Харьков. 1975. 48 с.
20. Малинский Ю. М. Успехи химии, 1970, т. 39, вып. 8, с. 1511.
21. Фридман Я. Е. Механические свойства металлов. М.: Машиностроение, 1974, т. 1, стр. 247.
22. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 22, № 12, с. 2475.

Институт механики  
металлополимерных систем  
АН БССР

Поступила в редакцию  
2.IX.1981

#### STUDY OF ADHESION OF POLYETHYLENE TO METALS AT CRYOGENIC TEMPERATURES

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

#### Summary

The effect of temperatures (80-295 K) on adhesion of PE coatings to metals (ply-separation resistance of metallic foil-carrier) has been studied. The decrease of temperature and increase of the rate of ply-separation are shown to increase essentially the ply-separation resistance as a result of the change of the fracture of adhesional connections. The value of this increase depends on the thickness of coating, nature and thickness of the foil-carrier. Efficiency of factors enhancing the adhesion of PE (oxidation, filling, introducing of peroxides) is decreased with lowering of temperature. The data about the adhesion of other polymers are given and the reasons of phenomena observed are discussed.