

УДК 541.64:542.943

**АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ,
ОКИСЛЕННЫХ В ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ
НА КАТАЛИТИЧЕСКИ НЕАКТИВНОЙ ПОДЛОЖКЕ**

Егоренков Н. И., Кузавков А. И.

Изучена адгезионная прочность неингибированных ПЭ-покрытий толщиной 50–2000 мкм, окисленных в расплаве на катализитически неактивной подложке (алюминий). Рост адгезионной прочности при окислении связан с уменьшением концентрации связей С=С в пристенном слое покрытия. Предложена формула, связывающая три основных фактора, определяющих адгезионную прочность окисленных покрытий: температуру и время окисления и толщину слоя полимера.

Ранее [1–3] было показано, что основное влияние на адгезионную прочность ПЭ-покрытий, окисленных в расплавленном состоянии при их формировании, оказывает кислород окружающей среды, диффундирующий в покрытие. Установлено [4], что вследствие диффузационного характера окисления изменение толщины покрытий в диапазоне 100–3000 мкм приводит к существенному количественному изменению адгезионной прочности покрытий и к качественному изменению ее кинетической кривой. Была выявлена качественная связь между температурой окисления и толщиной покрытия, влияющими на адгезионную прочность [5, 6]. Проведенные исследования показали, что при оптимизации условий окисления на воздухе немодифицированных ПЭ-покрытий толщиной 100 мкм и выше для достижения высокой адгезионной прочности необходимо учитывать температуру и время окисления, а также толщину покрытия и активность подложки к окислению полимера.

Цель данной работы – поиск условий окисления ПЭ-покрытий на катализитически неактивной подложке, необходимых для реализации высокой адгезионной прочности, и оценка роли окисления граничащего с подложкой слоя полимера в увеличении адгезионной прочности.

В экспериментах использовали порошкообразный ПЭ высокой плотности марки 21006-075 (ГОСТ 16338-70) и алюминиевую фольгу марки А 99 (ГОСТ 618-73) толщиной 100 мкм. Из ПЭ методом термического прессования при 420–425 К получали пленки различной толщины. Алюминиевую фольгу перед формированием покрытий обрабатывали по методике [6]. Промытые ацетоном и высушенные ПЭ-пленки в контакте с алюминиевой фольгой окисляли в термошкафу в среде воздуха. Адгезионную прочность покрытий оценивали методом отслаивания фольги-подложки под углом 180° на разрывной машине ZP-40. Скорость отслаивания составляла 0,03 мм/с. Окисление ПЭ-покрытий оценивали по накоплению карбонильных (полоса поглощения 1710–1720 см⁻¹) и эфирных (1175 см⁻¹) групп методами ИК-спектроскопии пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (элемент из KRS-5; $n=2,4$; угол отражения 45°; количество отражений 14) на спектрофотометре UR-20. Изменение концентрации концевых двойных связей винилового типа при окислении ПЭ определяли по полосе поглощения 910 см⁻¹. Диффузию карбонильных продуктов окисления в расплаве ПЭ исследовали по методу Дейнеса – Баррера [7, 8]. Для этого на поверхность неокисленного ПЭ-покрытия толщиной 300 мкм помещали окисленную в течение 1 ч при 453 К пленку ПЭ толщиной 100 мкм и термообрабатывали образец при различных температурах без доступа кислорода. Количество продиффундировавших соединений определяли методом ИК-спектроскопии в пристенном с подложкой слое толщиной 10 мкм. Оптическую плотность анализируемых полос поглощения пересчитывали на единицу толщины слоя полимера. В табл. 1 приведены результаты изучения кинетики накопления продиффундировавших через расплав ПЭ карбонильных соединений.

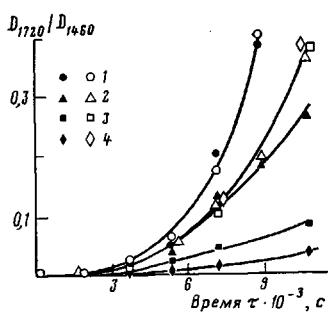


Рис. 1

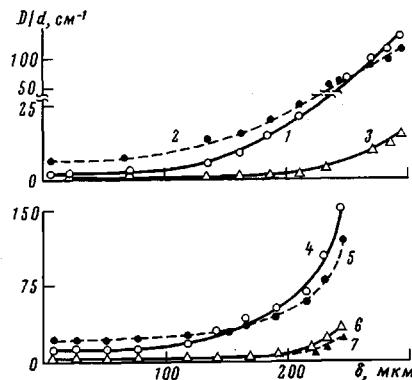


Рис. 2

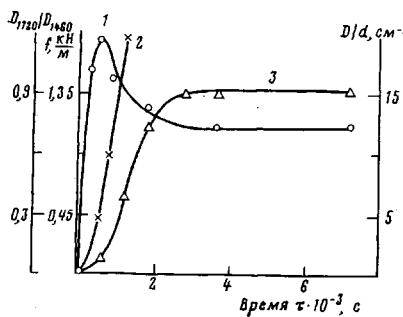


Рис. 3

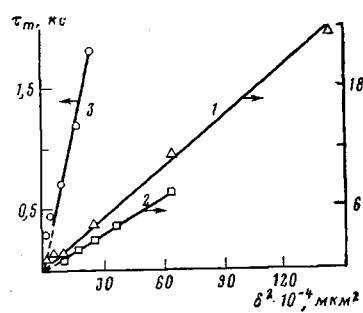


Рис. 4

Рис. 1. Влияние длительности окисления τ на накопление карбонильных групп в поверхностном слое (светлые точки) и пристенном (темные) ПЭ-покрытий, окисленных на алюминии при 423 К. Толщина покрытия 50 (1), 150 (2), 300 (3) и 500 мкм (4)

Рис. 2. Распределение карбонильных (1, 2, 4, 5) и эфирных групп (3, 6, 7) по глубине слоя δ от подложки к его поверхности для ПЭ-покрытий толщиной 300 мкм, окисленных на алюминии при 453 К в течение 20 мин (1-3) и 1 ч (4-7). 1, 3, 4, 6 — исходные окисленные покрытия; 2, 5, 7 — после дополнительной термообработки в среде инертного газа (гелия) при 453 К в течение 20 мин

Рис. 3. Влияние времени окисления τ при 453 К ПЭ-покрытий толщиной 300 мкм на адгезионную прочность f (1) и накопление карбонильных групп в поверхностном слое по методу многократно нарушенного полного внутреннего отражения (2) и в пристенном слое по методу пропускания (3). Толщина слоя 50 мкм

Рис. 4. Зависимость времени окисления ПЭ-покрытий при 423 (1), 438 (2) и 453 К (3), необходимого для достижения максимума адгезионной прочности на кинетических кривых t_m от квадрата толщины покрытия δ^2

На рис. 1 представлены данные по накоплению кислородсодержащих (карбонильных) групп в поверхностном и пристенном слоях ПЭ-покрытий различной толщины, окисленных на алюминиевой (катализически неактивной [1]) подложке при 423 К. Заметное различие в накоплении карбонильных групп для поверхностного и пристенного слоев наблюдается в покрытиях толщиной более 100 мкм. Поскольку некоторая часть карбонильных групп в окисленном ПЭ принадлежит низкомолекулярным (экстрагируемым) соединениям [9, 10], по-видимому, нельзя однозначно сказать, разграничивает ли толщина 100 мкм область кинетического и диффузионного окисления покрытий или при толщине 100 мкм и меньше низкомолекулярные продукты окисления успевают перераспределиться в объеме покрытий (данные по распределению продуктов окисления по толщине покрытия, а также по диффузионному перераспределению этих продуктов приведены на рис. 2). Полученные данные позволяют, однако, по-нашему мнению, считать, что покрытия толщиной 100 мкм и больше окисляются в диффузионном режиме.

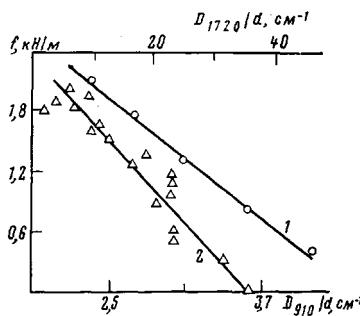


Рис. 5

Рис. 5. Связь значений адгезионной прочности f ПЭ-покрытий с концентрацией карбонильных групп (1) и двойных углерод-углеродных связей (2) в пристенном слое толщиной 50 мкм для f на стабильном уровне (1) и на восходящей ветви (до максимума) кинетической кривой (2)

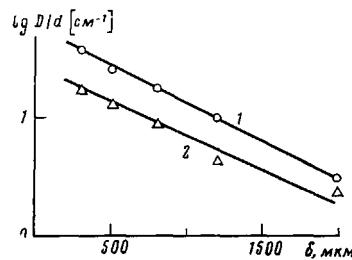


Рис. 6

Рис. 6. Влияние толщины δ ПЭ-покрытий, окисленных при 423 (1) и 453 К (2), на значение логарифма предельно достигаемой оптической плотности карбонильных групп в пристенном слое толщиной 50 мкм

Уменьшение адгезионной прочности, обусловленное увеличением степени окисления ПЭ-покрытий (рис. 3), связано с появлением в зоне адгезионного контакта низкомолекулярных продуктов окислительной деструкции макромолекул, так как при удалении этих продуктов адгезионная прочность восстанавливается [9]. Появление низкомолекулярных продуктов в зоне адгезионного контакта может быть следствием их диффузии [6] из сильно окисленного поверхностного слоя покрытия [6, 11] или диффузионно контролируемого окисления пристенного слоя полимера. В обоих случаях, т. е. при определяющей роли диффузионных процессов (диффузии кислорода или низкомолекулярных продуктов окисления), зависимость времени, необходимого для реализации максимума на кинетической кривой адгезионной прочности τ_m от квадрата толщины покрытия δ , в соответствии с законами нестационарной диффузии [7, 12] должна быть линейной независимо от температуры окисления T . Экспериментальные данные подтверждают этот вывод (рис. 4).

Исключением являются области $\delta < 100$ мкм, где эта закономерность нарушается. Последнее может являться доводом в пользу того, что эта область связана с кинетически контролируемой реакцией окисления. Линейный характер имеет также зависимость времени, необходимого для выхода кинетической кривой адгезионной прочности за максимум на стабильный уровень, так называемую «полку» (рис. 3, кривая 1), от квадрата толщины покрытия. Отметим, что появление заметного (по данным ИК-спектроскопии) количества кислородсодержащих групп в пристенном слое покрытия сопровождается снижением адгезионной прочности, а выход кривой накопления этих групп на стабильный уровень совпадает с выходом кинетической кривой адгезионной прочности на этот же уровень (рис. 3, кривые 1, 3). И чем ниже предельная концентрация кислородсо-

Таблица I

Накопление карбонильных продуктов окисления ПЭ в пристенном слое толщиной 10 мкм
(Толщина неокисленного покрытия 300 мкм)

T, K	Значение D_{1720}/d (см $^{-1}$) при τ , с								
	30	40	120	225	300	390	450	600	900
413	0	0	0	—	0,85	—	1,65	2,65	3,7
423	0	0	0,35	1,0	1,70	—	2,90	3,75	4,7
438	0	0	0,55	—	2,60	3,5	—	4,65	—
453	0	0,4	1,00	—	3,50	—	4,70	—	—

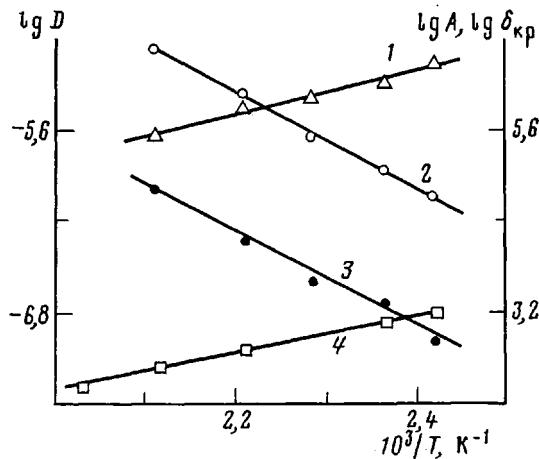


Рис. 7. Температурные зависимости $\lg A$ (1), $\lg D$, определенные по методу Дейнесса – Баррера (2) и по времени реализации максимума адгезионной прочности (3), а также $\lg \delta_{kp}$ (4)

держащих групп в пристенном слое (при изменении толщины покрытия), тем выше адгезионная прочность покрытий (рис. 5, кривая 1). Эти факты согласуются с предположением, что фиксируемые методом ИК-спектроскопии кислородсодержащие группы в пристенном слое принадлежат низкомолекулярным соединениям, создающим непрочный промежуточный слой. Наличие спада адгезионной прочности при появлении в полиэтилене кислородсодержащих групп в процессе окисления давало повод некоторым исследователям считать окисление ПЭ вредным явлением с точки зрения адгезии [13]. Зависимость предельной концентрации кислородсодержащих групп в пристенном слое от толщины покрытий в полулогарифмических координатах линейна (рис. 6). Выход кинетических кривых накопления кислородсодержащих групп и адгезионной прочности на стабильный уровень может быть следствием прекращения окислительных реакций в пристенном слое либо завершения процесса диффузии низкомолекулярных продуктов окисления из поверхностного слоя в пристенный.

Так как $\tau_m = A\delta^2$, где A – постоянная для данной температуры величина, а зависимость $\lg A$ от T^{-1} является линейной (рис. 7, кривая 1),

$$\tau_m = A_0 \delta^2 \exp(E/RT),$$

где A_0 – постоянная, E – энергия активации процесса. Значение A_0 составляет $0,112 \pm 0,035$ с/см².

Полученное выражение связывает три параметра, определяющие адгезионную прочность: температуру окисления, толщину покрытия и время окисления. Так как это выражение справедливо для кинетических зависимостей адгезионной прочности окисленных покрытий, описываемых кривыми с максимумом, а при увеличении толщины покрытия и температуры окисления максимум на кинетической кривой адгезионной прочности вырождается [6], существуют значения толщины покрытия δ_{kp} , зависящие от температуры окисления (рис. 7, кривая 4) и ограничивающие область применения полученного выражения. Здесь δ_{kp} – это предельная толщина покрытия, у которого при окислении наблюдается кинетическая кривая адгезионной прочности с максимумом.

Температурные зависимости коэффициента диффузии D , вычисленные по методу Дейнесса – Баррера, и времени достижения максимальной адгезионной прочности также приведены на рис. 7. Как видно, эффективная энергия активации диффузии в обоих случаях одинакова и составляет 60–61 кДж/моль, что значительно ниже, чем значения энергии активации брутто-реакции окисления ПЭ (125–140 кДж/моль) [10], выше энергии активации диффузии кислорода в расплаве ПЭ (46,5 кДж/моль) [11] и

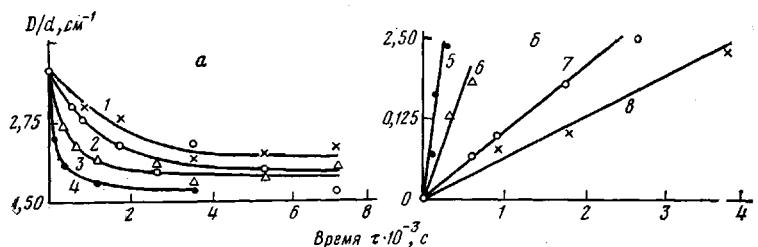


Рис. 8. Изменение концентрации связей $C=C$ в пристенном слое толщиной 50 мкм для ПЭ-покрытий толщиной 300 (2–7) и 500 мкм (1, 8), окисленных при 423 (2, 7), 453 (1, 3, 6, 8) и 473 К (4, 5) в линейном (а) и полулогарифмическом масштабе (б)

соответствует примерно значениям энергии активации диффузии низкомолекулярных органических веществ в ПЭ (50–58 кДж/моль) [8].

Так как окисление ПЭ на стадии роста адгезионной прочности, т. е. на ранней стадии окисления, может происходить по слабым связям с уменьшенной энергией активации, полученные экспериментально значения энергии активации не позволяют однозначно определить, что является причиной снижения адгезионной прочности при окислении ПЭ-покрытий (причиной появления максимума, а также достижения стабильного уровня на кинетической кривой адгезионной прочности); низкомолекулярные продукты окисления, диффундирующие из поверхностного слоя в зону адгезионного контакта, или низкомолекулярные продукты диффузационного контролируемого окисления пристенного слоя полимера.

Степень окисления пристенного (толщиной 1–50 мкм) слоя ПЭ, при которой достигается максимум адгезионной прочности, настолько незначительна, что ИК-спектроскопией, выполненной по методу пропускания, едва фиксируется (рис. 3, кривые 1, 3). Является ли такой же незначительной степень окисления макромолекул, непосредственно контактирующих с подложкой, сказать трудно. По-видимому, на каталитически неактивной подложке при окислении покрытия в диффузационном режиме (с учетом стерических ограничений реакции) она не может быть выше, чем в пристенном слое полимера, если только определяющее влияние на окисление макромолекул, непосредственно вступающих в адгезионный контакт с подложкой, не оказывают микропоры в зоне покрытие – подложка, аккумулирующие кислород воздуха, диффундирующий из окружающей среды, или другие неизвестные нам процессы.

Оценка степени окисления пристенного слоя (толщиной 1–50 мкм), соответствующей максимуму адгезионной прочности, и роли начальной стадии окисления в адгезии ПЭ представляет существенный интерес. Для решения этой задачи нами использован следующий подход. Известно, что ПЭ, как правило, содержит некоторое количество двойных связей $C=C$, легко фиксируемых методом ИК-спектроскопии. Между расходом двойных связей в объеме ПЭ и накоплением карбонильных групп существует функциональная (на ранней стадии процесса практически линейная) связь [14]. Фиксируя расход двойных связей в пристенном слое, можно, следовательно, оценить накопление в нем карбонильных групп, т. е. степень его окисления. На рис. 8 представлен расход двойных связей в пристенном слое ПЭ-покрытий различной толщины при разных температурах окисления. Начальные участки этих кривых в полулогарифмических координатах являются, как и следовало ожидать из изложенного, линейными (рис. 8, кривые 5–8). В табл. 2 приведены значения эффективной энергии активации процесса и констант скорости разрыва двойных связей. Отметим, что полученные значения эффективной энергии активации (78,6 кДж/моль) несколько ниже, чем значения энергии активации разрыва двойных связей в главной цепи (88–96 кДж/моль) при окислении высокомолекулярных непредельных углеводородов [15], а также брутто-реакции окисления насыщенных углеводородов, и выше, чем значения энергии активации процесса, определяющего появление максимума на кинетической кривой адгезион-

Таблица 2

**Константы скорости разрыва концевых двойных связей
и эффективная энергия активации их расходования
в пристенном слое покрытий**

T, K	$\delta, \text{мкм}$	$k \cdot 10^{-5}, \text{с}^{-1}$	$E_{\text{эф}}, \text{кДж/моль}$
423	300	8,3	
453	300	30	78,6
453	500	6,4	
473	300	85	

ной прочности окисленных ПЭ-покрытий (60,5 кДж/моль). Последнее может служить аргументом в пользу определяющей роли диффузии низкомолекулярных продуктов окисления, а не диффузационно-контролируемого окисления пристенного слоя в снижении адгезионной прочности окисленных ПЭ-покрытий. Как видно из рис. 5, между адгезионной прочностью для стадии ее роста при окислении ПЭ-покрытий и концентрацией двойных связей, а следовательно, и карбонильных групп в ИК-спектре [14] существует линейная связь. Можно предположить, что рост адгезионной прочности соединений ПЭ с металлом, определяемый начальной стадией окисления ПЭ, всегда связан с окислением макромолекул по слабым связям, так как несовершенство молекулярной структуры является характерным свойством полимеров [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоренков Н. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига: Ин-т механики полимеров АН ЛатвССР, 1970. 20 с.
2. Лобанов Ю. Е. Механика полимеров, 1970, № 5, с. 932.
3. Белый В. А., Егоренков Н. И. Докл. АН БССР, 1970, т. 14, № 12, с. 1100.
4. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Кузавков А. И. Докл. АН БССР, 1976, т. 20, № 5, с. 417.
5. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Кузавков А. И. Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук, 1978, № 4, с. 128.
6. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2498.
7. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 17.
8. Роджерс К. В. кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
9. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Лин Д. Г. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 2, с. 118.
10. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 96.
11. Бальтенас Р. А., Бальтенене Я. Ю., Кевялайтис З. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1469.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1967, с. 129.
13. Bikerman J. J. The Science of Adhesive Joints. N. Y.: Acad. Press, 1968. 349 p.
14. Igarashi S., Yamamoto O., Kambe H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1964, B. 199, № 2, S. 97.
15. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981, с. 629.
16. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977. 302 с.

Институт механики металлокомпозитных
систем АН БССР

Поступила в редакцию
22.VI.1982

**ADHESIVE STRENGTH OF POLYETHYLENE COATINGS, OXIDIZED
ON A CATALYTICALLY INACTIVE CARRIER
IN A DIFFUSION MODE**

Yegorenkov N. I., Kuzavkov A. I.

Summary

Adhesive strength of non-inhibited PE coatings 50-2000 mkm thick, oxidized in the melt on a catalytically inactive carrier (aluminium) was examined. The increase of adhesive strength accompanying oxidation was found to be due to the reduction of the C=C bond concentration in the pre-wall layer of the coating. Equation relating the three major factors governing the adhesive strength of oxidized coatings: that are the oxidizing temperature and time and the polymer layer thickness, were suggested.