

УДК 541 (64+127):542.943

КОРРЕЛЯЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОНТАКТНОГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ КОГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ АДГЕЗИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНА СО СТАЛЬЮ

Калинъ М. М., Малерс Ю. Я.

Исследовали кинетику контактного термоокисления ПЭ на поверхности стали и изменения сопротивления расслаиванию (удельной работы разрушения граничного слоя полимера) A адгезионных соединений ПЭ, формирующихся в процессе термического контактирования при свободном доступе кислорода через слой полимера. Показано, что количество поглощенного кислорода и выделяющегося углекислого газа, содержание карбонильных групп и железа, переходящего в фазу полимера, а также изменение массы окисляющегося слоя взаимосвязаны с изменением A . Оценена степень влияния субстрата на процесс контактного термоокисления.

Процесс адгезионного взаимодействия высокомолекулярных насыщенных углеводородов с металлами в условиях непосредственного контакта расплава полимера с поверхностью металла характеризуется формированием когезионно слабых граничных слоев полимера, являющихся наименее прочным звеном системы [1]. Адгезионные соединения полиолефин — металл всегда разрушаются по слою полимера [2—4] (исключением является разрушение в условиях воздействия сильно полярных жидкостей [5]); фронт разрушения, как правило, локализуется на расстояниях не менее 10 нм от поверхности субстрата.

Многочисленными экспериментальными данными, обобщенными в работе [1], показано, что когезионные характеристики граничных слоев определяются характером катализируемых поверхностью металлов контактных термоокислительных превращений полимера, протекающих в процессе термического контактирования. В этих процессах может принимать участие кислород, диффундирующий через слой полимера, захваченный на поверхности раздела в начальных стадиях контактирования, адсорбированный и хемосорбированный поверхностью металла [6, 7]. В отсутствие контактного термоокисления формируются адгезионные соединения с чрезвычайно слабыми граничными слоями [7].

Однако обнаруженные корреляции между отдельными характеристиками процесса контактного термоокисления и изменением прочностных свойств адгезионных соединений носят лишь качественный характер. В этой связи задачей настоящей работы, преследующей основную цель — выявить пути управления процессами контактного термоокисления, явилось установление количественных закономерностей, связывающих между собой кинетические параметры окисления и изменения прочности адгезионных соединений.

Особый интерес представляют условия контактирования, в которых кислород воздуха поступает через слой расплава полимера (в таких условиях, например, происходит формирование полимерных покрытий). В этом случае градиент концентрации кислорода (а следовательно, и градиент термоокислительных превращений) по толщине слоя должен определяться одновременно кинетикой процессов диффузии и взаимодействия кислорода с полимером.

Исследовали слои ПЭ низкой плотности марки 108-03-20 (ГОСТ 16337-77, $\bar{M}_v = 3,12 \cdot 10^4$), толщиной 50–300 мкм на стали (08 кп в виде фольги толщиной 70 мкм). Исследовали изменение ряда параметров, характеризующих кинетику контактного окисления слоя полимера¹⁾ при постоянной температуре в интервале 403–473 К в условиях свободного доступа кислорода воздуха через слой полимера: количество поглощенного кислорода c_{O_2} и выделяющегося углекислого газа c_{CO_2} (ммоль/г) на циркуляционной установке постоянного давления «Dinamoхиметр Ас-112»; содержание кислородсодержащих функциональных групп $D_{-\text{C}-}$ (отн. ед.)²⁾ методом ИК-спект-

||
о

роскопии на спектрофотометре ИКС-22В; изменение массы окисляющегося слоя полимера Δm (вес. доли) методом гравиметрии на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдей»; содержание железа в слое полимера c_{Fe} (вес. доли) методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе VRA-2 и электронно-зондовым рентгеноспектральным микроанализом на сканирующем микроскопе «Philips EM-500» в комбинации с рентгеновским спектрометром фирмы «Edax». В качестве основного параметра, характеризующего когезионные свойства граничного слоя адгезива, использовали сопротивление расслаиванию A адгезионных соединений полимер – металл, значение которого непосредственно связано с величиной работы разрушения граничного слоя. С целью обеспечения постоянства вклада доли работы на деформацию слоя полимера, после формирования соединения осуществляли компенсацию толщины контактированием добавочного слоя (в условиях термоимпульса 473 К, 5 с, 40 кПа) до одинаковой суммарной толщины 500 мкм. Для сравнения в качестве подложки, не обладающей каталитическим действием на контактное термоокисление, использовали ПТФЭ.

На рис. 1 приведен вид типичных зависимостей исследованных параметров P от продолжительности контактирования t и определяемых по ним кинетических величин. Как оказалось, значения скоростей изменения P для окисления на поверхности стали выше, что является следствием ее каталитического влияния на обсуждаемый процесс.

Имеется близкая к линейной корреляция между значениями скорости изменения всех параметров, характеризующих процесс контактного термоокисления, независимо от величин толщины слоя b и температуры контактирования T_k . В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость $\dot{c}_{CO_2}(c_{O_2})$. Число молей CO_2 , отнесенное к 1 молю поглощенного кислорода ($n_{CO_2} = \dot{c}_{CO_2}/\dot{c}_{O_2}$) при окислении на поверхности ПТФЭ и стали составляет соответственно 0,16 и 0,25, т. е. катализ связан с увеличением деструкционного выхода при окислении.

Зависимости A , $\Delta m(t)$ являются экстремальными (рис. 1). Уменьшение значений A и Δm после достижения максимума определяется преобладанием вклада термоокислительной деструкции. Поэтому значения t , соответствующие максимальным значениям этих параметров, уменьшаются с ростом температуры и снижением толщины слоя.

Выражение для распределения концентрации кислорода $c_{O_2}(x)$ в слое на подложке толщиной b в стационарном процессе окисления ($dc_{O_2}(x)/dt = 0$) может быть получено совместным решением уравнений диффузии (второй закон Фика) и скорости расходования кислорода (первый порядок по кислороду) [8–10] для следующих условий:

$$c_{O_2}(x) = c_{O_2} \text{ при } x=0, \quad c_{O_2}(x) = c_{O_2} \text{ при } x=b \quad \text{и} \quad dc_{O_2}(x)/dx = 0$$

при $x=b$, где x – координата точки слоя в направлении от поверхности контакта со средой. Соответствующее выражение имеет вид

$$c_{O_2}(x) = \frac{c_{O_2} \operatorname{ch} [k^*(b-x)]}{\operatorname{ch} (k^*b)} \quad (1)$$

$k^* = (k/D)^{1/2}$, где k – константа скорости расходования кислорода, D – коэффициент диффузии кислорода.

¹⁾ С целью исключения влияния кислорода воздуха, захваченного на поверхности раздела, предварительное контактирование осуществляли при 393 К в течение 30 с при давлении 40 кПа в условиях вакуума 1,3 дПа.

²⁾ Отношение значений оптической плотности поглощения ИК-спектров в области 1710–1740 (сумма карбонилсодержащих групп) и 4350 см⁻¹ (внутренний стандарт).

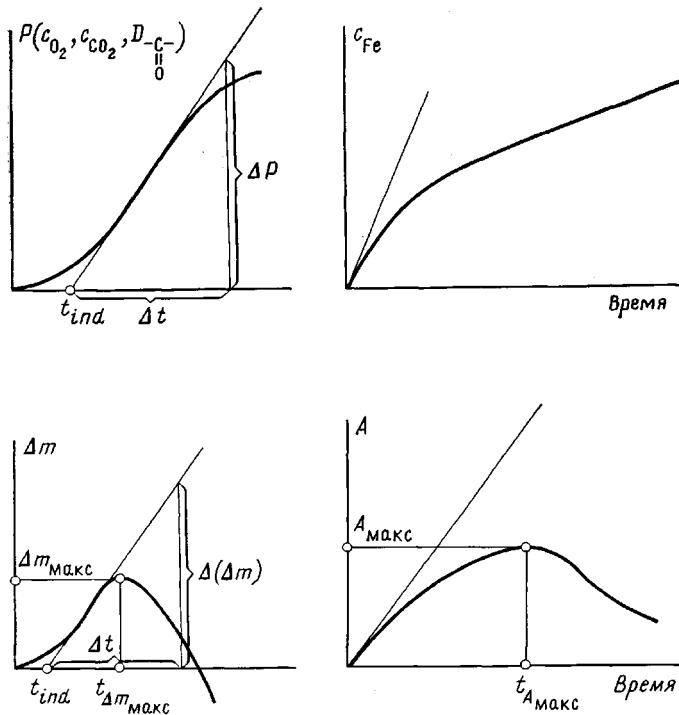


Рис. 1. Схемы зависимостей исследованных параметров P от продолжительности контактирования t и определяемые по ним кинетические величины (обозначения в тексте)

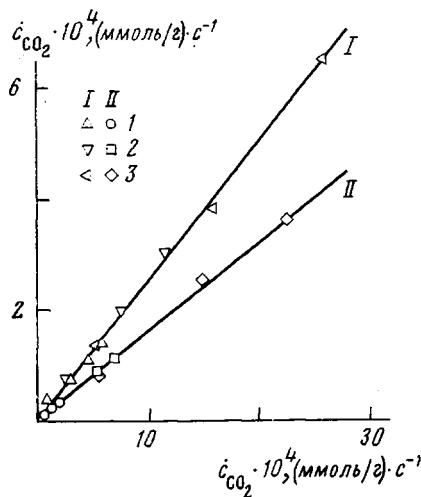


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости выделения углекислого газа \dot{c}_{CO_2} от скорости поглощения кислорода \dot{c}_{O_2} в условиях стационарного окисления слоя ПЭ различной толщины на поверхности стали Fe (I) и ПТФЭ (II) при значениях T_k 423 (1), 448 (2) и 473 К (3)

Рис. 3. Зависимость скорости поглощения кислорода \dot{c}_{O_2} от толщины окисляющегося слоя ПЭ b в координатах уравнения (4) для Fe (I) и ПТФЭ (II) при 423 (1), 448 (2) и 473 К (3)

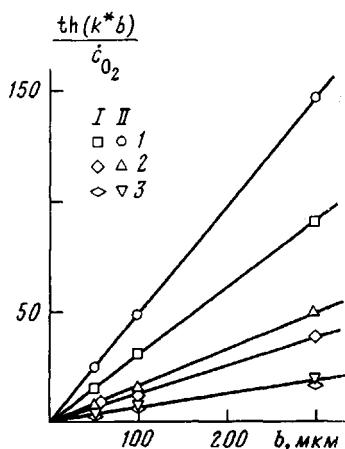


Рис. 3

Скорость поглощения кислорода, отнесенная к единице объема окисляющегося слоя полимера, можно записать в виде

$$\dot{c}_{O_2}(b) = b^{-1} \int_{x=0}^{x=b} k c_{O_2}(x) dx \quad (2)$$

Подставляя выражение (1) в выражение (2), получаем

$$\dot{c}_{O_2}(b) = \frac{c_{O_2} k}{k^* b} \operatorname{th}(k^* b) \quad (3)$$

При малых значениях b ($k^* b \leq 1$), $\operatorname{th}(k^* b) \approx k^* b$ и $\dot{c}_{O_2} \approx c_{O_2} = c_{O_2} \text{ при } b \rightarrow 0$ ($x=0$) величина \dot{c}_{O_2} характеризует скорость поглощения кислорода в бесконечно тонком слое на подложке). Критическое значение b , ниже которого окисление протекает в кинетической области, составляет $0,1 k^{*-1}$.

Исходя из значений \dot{c}_{O_2} для разных величин b графическим путем (строя графики зависимостей \dot{c}_{O_2} для ряда выбранных значений k^*) были найдены константы уравнения (3). Экспериментальные данные в координатах уравнения (3) могут быть аппроксимированы в виде прямых, исходящих из начала координат (рис. 3), что свидетельствует об удовлетворительном их соответствии уравнению (3).

Учитывая линейную корреляцию величин \dot{c}_{O_2} со значениями соответствующих скоростей изменения других параметров P , характеризующих контактное термоокисление, были определены константы уравнения (3) также и для этих параметров. Экспериментальные данные достаточно хорошо ложатся на прямые в координатах $\operatorname{th}(k^* b) P^{-1} = f(b)$, что свидетельствует об их соответствии уравнению (4) – аналогу уравнения (3)

$$P = \frac{P_{x=0}}{k^* b} \operatorname{th}(k^* b), \quad (4)$$

где P , $P_{x=0}$ – значение скорости изменения параметра для слоя определенной толщины и бесконечно тонкого слоя соответственно, а $k^* = (k/D)^{1/2}$ представляют собой эффективные значения соответствующих величин для реакций окисления, ответственных за изменение отдельных параметров (имеющиеся данные дают возможность определить лишь отношение этих величин).

Уравнению (4) соответствует также наблюдаемая зависимость $A(b)$. Это означает, что зависимости скорости изменения отдельных параметров контактного термоокисления и скорости изменения прочности граничного слоя от величины b подчиняются одному и тому же закону.

Значения k^* и $P_{x=0}$ возрастают с увеличением температуры. Исходя из данных рис. 4 температурная зависимость этих величин может быть представлена в виде традиционных выражений

$$k^*(T) = \frac{k(T)}{D(T)} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)}{D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)} = \frac{k_0}{D_0} \exp\left(-\frac{E_{h/D}}{RT}\right) \quad (5)$$

$$P_{x=0}(T) = P_{x=0} k(T) = P_{x=0} k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = P_0 \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right), \quad (6)$$

где k_0 , D_0 , P_0 – значения соответствующих величин для $T \rightarrow \infty$; E_0 – значения эффективной энергии активации контактных термоокислительных превращений, ответственных за изменение соответствующего параметра P ; E_D – эффективная энергия активации диффузии кислорода; $E_{h/D} = E_0 - E_D$.

По наклонам температурных зависимостей (рис. 4) были определены соответствующие значения E и рассчитаны значения k_0 , D_0 и P_0 (таблица).

Значения E_D практически не зависят от природы подложки для всех изученных параметров. По-видимому, кинетика окисления и изменение значений A определяются диффузией кислорода.

Величины E_0 для полимера, окисляющегося на стали (по сравнению с окислением на поверхности ПТФЭ), значительно ниже (таблица), что яв-

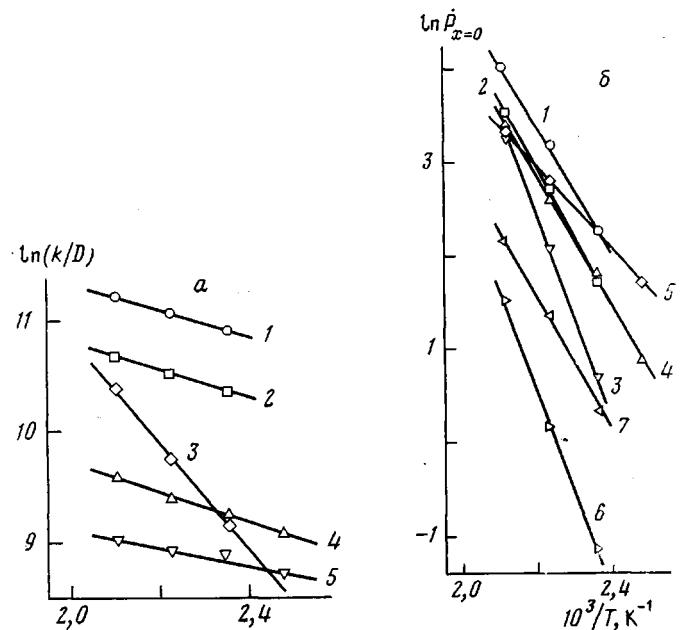


Рис. 4. Температурные зависимости отношения k/D (а) и $P_{x=0}$ (б) для разных кинетических параметров: Δm_{Fe} (1); $\dot{c}_{\text{O}_2, \text{Fe}}$ (2); $\dot{c}_{\text{O}_2, \text{пэтф}}$ (3); $D_{-\text{C}-, \text{Fe}}$ (4); A_{Fe} (5); $\dot{c}_{\text{CO}_2, \text{пэтф}}$ (6); $\dot{c}_{\text{CO}_2, \text{Fe}}$ (7)

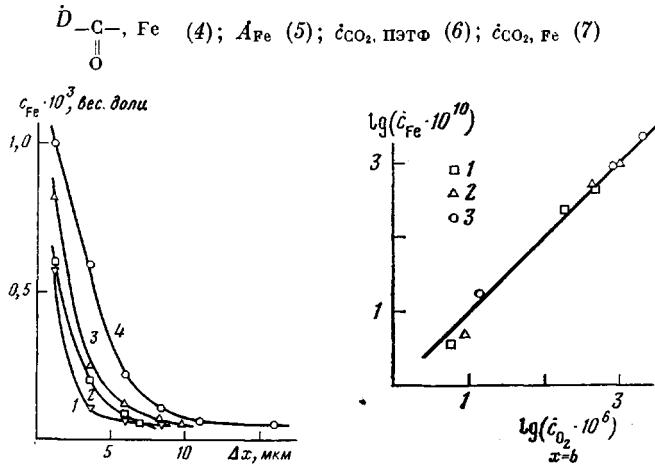


Рис. 5

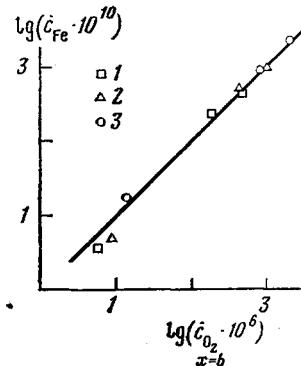


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости локального содержания железа в окисляющемся слое полимера c_{Fe} от величины расстояния от поверхности металла Δx при $t_k \cdot 10^{-3} = 0,9$ (2); 1,8 (3); 3,6 (1, 4) и $T_k = 448$ (1), 473 К (2-4)

Рис. 6. Зависимости $c_{\text{Fe}}(c_{\text{O}_2})$ для разных значений b при окислении слоя полимера на стали и $T_k = 423$ (1), 448 (2) и 473 К (3)

ляется следствием каталитического влияния поверхности стали, проявление которого может быть представлено следующим образом. Скорость окисления определяется концентрацией соединений железа c_{Fe} [11], переходящих в фазу полимера в процессе контактного термоокисления [12–14] в виде комплексов с продуктами окислительной деструкции полимера. При этом имеет место градиент c_{Fe} по толщине слоя (рис. 5). Это дает основание предполагать, что имеет место соответствующий ему градиент значений константы скорости окисления k_{Fe} .

При достаточно больших значениях c_{Fe} , превышающих некоторое критическое значение c_{Fe}^* , катализ сменяется ингибированием [11] (подобный эффект обнаружен также в случае меди [15]). Наличие стадии ста-

Значения констант уравнений (5) и (6)

Параметр	E, кДж/моль			\dot{P}_0^*	k_0/D_0 , мкм ⁻²
	E_0	$E_{k/D}$	E_D		
$\dot{c}_{O_2} \left(\frac{\text{ммоль}}{\text{г} \cdot \text{с}^{-1}} \right)$	60,7 90,8	10,9 39,3	49,8 51,5	$1,5 \cdot 10^4$ $2,6 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^5$ $6,1 \cdot 10^8$
$\dot{c}_{CO_2} \left(\frac{\text{ммоль}}{\text{г} \cdot \text{с}^{-1}} \right)$	60,7 88,3	10,9 39,3	49,8 49,9	$3,8 \cdot 10^3$ $2,1 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^5$ $6,1 \cdot 10^8$
$D_{C-O} \text{ (с}^{-1}\text{)}$	56,5	11,3	45,2	$5,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^5$
Δm (вес. доли·с ⁻¹)	55,6	10,5	45,2	$6,1 \cdot 10$	$1,0 \cdot 10^6$
A ((Н/м)·с ⁻¹)	35,6	7,1	28,5	$2,1 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$

Примечание. Значения в числителе относятся к стальной подложке, в знаменателе — к подложке из ПТФЭ.

ционарного течения контактного термоокисления (\dot{c}_{O_2} , \dot{c}_{CO_2} , $D_{C-O}(t) =$
 $=\text{const}$) свидетельствует о постоянстве во времени некоторого усредненного по толщине значения k_{Fe} , несмотря на рост c_{Fe} (рис. 5). Можно предположить, что это является следствием взаимокомпенсирующего влияния слоев с высоким ($c_{Fe} > c_{Fe}^*$) и низким ($c_{Fe} < c_{Fe}^*$) содержанием железа в зоне градиента концентрации.

Для зависимости $c_{Fe}(b, T_k)$ найти значения констант, удовлетворяющих уравнению (3), не удалось. Это свидетельствует о ее несоответствии уравнению (3), описывающему скорость окисления в объеме слоя полимера. Причина этому, очевидно, кроется в том, что переход железа в фазу полимера является поверхностным процессом и связан с интенсивностью окисления полимера [12] именно на поверхности контакта. О последнем свидетельствует близкая к линейной корреляция между значениями \dot{c}_{Fe} и величиной скорости окисления полимера на поверхности контакта: $\dot{c}_{O_2} = k_{CO_2} = (c_{O_2}/c_{O_2}) \dot{c}_{O_2}$ (см. рис. 6) ³.

В заключение необходимо отметить, что каталитическое влияние поверхности стали благодаря более низкому значению E_0 при больших T_k (> 523 К) не должно проявляться: зависимости $\dot{c}_{O_2}(T_k)$ для контактного термоокисления на поверхности стали и ПТФЭ пересекаются (рис. 4, б).

ЛИТЕРАТУРА

- Калнинь М. М., Рейхманис П. К., Дзенис М. Я. Изв. АН ЛатвССР, 1980, № 2, с. 116.
- Малерс Л. Я., Зельцерман Г. А., Виксне А. В., Калнинь М. М. Высокомолек. соед., А., 1975, т. 17, № 3, с. 551.
- Малерс Л. Я., Калнинь М. М. Высокомолек. соед., А., 1976, т. 18, № 5, с. 1061.
- Кулешов И. В., Калнинь М. М., Авотиньш Я. Я., Кайбин С. С. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1982, № 2, с. 186.
- Авотиньш Я. Я., Юртаева А. В. В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига: Риж. политех. ин-т, 1980, с. 53.
- Малерс Л. Я., Калнинь М. М. В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига: Риж. политех. ин-т, 1976, с. 19.
- Малерс Ю. Я., Калнинь М. М. Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1979, № 6, с. 654.
- Crank J. The Mathematics of Diffusion. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 414 p.
- Громов Б. А., Зубов Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П., Ранопорт Н. Я., Селихова В. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 580.
- Billingham N. C., Walker T. X. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 6, p. 1209.

³ Отношение c_{O_2}/c_{O_2} определяли из уравнения (1).

11. Малерс Ю. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1981, 158 с.
12. Малерс Ю. Я., Калнинь М. М., Лабренце Б. О. В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1980, с. 14.
13. Малерс Л. Я., Калнинь М. М. В кн. Модификация полимерных материалов. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1976, с. 32.
14. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2475.
15. Егоренков Н. И., Дин Д. Г., Белый В. А. Докл. АН БССР, 1971, т. 15, № 8, с. 710.

Рижский политехнический институт
им. А. Я. Шельце

Поступила в редакцию
18.VIII.1983

**CORRELATION OF KINETIC PARAMETERS OF CONTACT
THERMOOXIDATION AND CHANGE OF COHESION PROPERTIES
OF INTERFACE OF A POLYMER DURING THERMAL ADHESIONAL
INTERACTION OF POLYETHYLENE WITH STEEL**

Kalnin' M. M., Malers Yu. Ya.

S u m m a r y

The kinetics of contact thermooxidation of PE on the steel surface and the change of ply-separation resistance (specific work of fracture of polymer interface) A of adhesional compounds of PE being formed during thermal contacting with free access for oxygen through polymer layer has been studied. The amount of absorbed oxygen and evolved carbon dioxide, content of carbonyl groups and iron transiting into polymer phase and the change of the mass of the layer being oxidized are related with the change of A value. The efficiency of the matrix in the process of contact thermooxidation is evaluated.