ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 4

УДК 541(64+127)

ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАССЛАИВАНИЮ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИЭТИЛЕН — СТАЛЬ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КОНТАКТИРОВАНИЯ

Калнинь М. М., Малерс Ю. Я.

Экспериментальные зависимости сопротивления расслаиванию A адгезионных соединений ПЭ со сталью от времени контактирования t в условиях контактного термоокисления описано простым выражением, основанным на представлении о положении двух противоположных процессов. Зависимости эффективных констант скорости этих процессов и ряда кинетических параметров термоокисления от толщины слоя и температуры описываются одним и тем же законом. Показаны возможности прогнозирования зависимости $A(t)$.

В работе [1] нами было показано, что начальная скорость роста сопротивления расслаиванию A адгезионных соединений ПЭ — сталь (характеризующего удельную работу разрушения граничного слоя полимера) от продолжительности контактирования t связана с соответствующими кинетическими параметрами процесса контактного термоокисления полимерного адгезива. Характер зависимостей $A(t)$ обусловлен конкурирующим влиянием по крайней мере двух тенденций [2]: накоплением кислородсодержащих групп и окислительным сшиванием, вызывающим рост значений A (процесс I), и реакциями окислительной деструкции, приводящими к уменьшению величины A (процесс II). Появление на зависимостях $A(t)$ максимума свидетельствует о преобладании процессов I лишь в начале контактирования.

Гулем с сотр. [3, 4] на примере пары ПЭ — целлофан и ПЭ — алюминий для условий, в которых практически исключалось ощутимое контактное термоокисление, было показано, что зависимости $A(t)$ полностью определяются кинетикой микрореологического формирования истинной поверхности контакта адгезив — субстрат. Совершенно очевидно, что и в случае исследуемой нами системы имеет место формирование контакта полимер — металл [3, 4]; контактное термоокисление же может реализоваться лишь на той части поверхности, на которой этот контакт установился. Однако контактное термоокисление — явно лимитирующий процесс, так как его общая продолжительность на несколько порядков превышает время формирования контакта (так, например, формирование контакта при 473 К завершается за десятки секунд [4], в то время как изменение для системы ПЭ — сталь продолжается в течение нескольких часов). Это дает основание при описании зависимостей $A(t)$ адгезионных соединений ПЭ — сталь, протекающих в условиях интенсивного контактного термоокисления, микрореологические процессы не учитывать.

Задача настоящей работы — описание экстремальных зависимостей $A(t)$ с позиций формальной кинетики непосредственно не пытаясь количественно связывать их с соответствующими кинетическими зависимостями полимераналогичных и макромолекулярных превращений полимера. Последнее в достаточной мере бесперспективно уже потому, что в настоящее время отсутствуют количественные зависимости, которые описывали бы взаимосвязь между какими-либо показателями когезионных свойств полимеров и

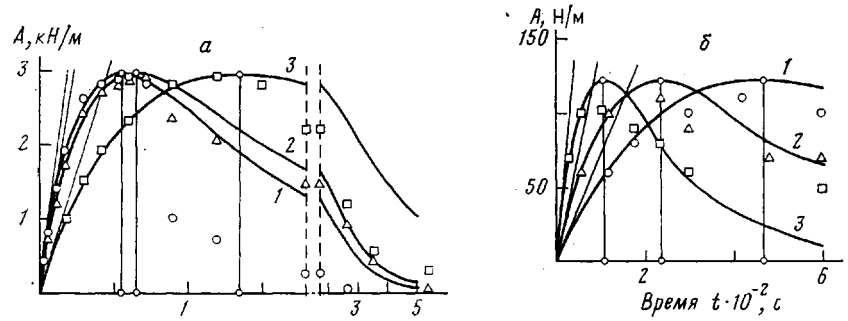

Рис. 1. Экспериментальные точки и расчетные зависимости $A(t)$ для открытых (*а*) и закрытых адгезионных соединений (*б*). *а*: $T_к$=448 К, b=50 (*1*), 100 (*2*) и 300 мкм (*3*); *б*: b=500 мкм, $T_к$=423 (*1*), 453 (*2*) и 483 К (*3*)

характеристиками конфигурации цепей этого полимера даже в простейших случаях.

В то же время формально-кинетическое описание функций $A(t)$ не только может обеспечить возможность прогнозирования их вида (тем самым сокращая достаточно трудоемкий эксперимент), но и в известной мере расширить представление о характере процессов контактного термоокисления, ответственных за изменение когезионных свойств граничных слоев адгезива.

Эксперимент осуществляли так, как описано в работе [1]. Исследовали адгезионные соединения ПЭ – сталь, формировавшиеся при свободном доступе кислорода через слой полимера и при его отсутствии (соответственно, открытые и закрытые адгезионные соединения). В последнем случае предварительное контактирование осуществляли на воздухе.

Исходя из высказанных выше соображений о двух тенденциях контактного термоокисления, можем записать

$$A(t)=A_1(t)-A_2(t),$$

где $A_1(t)$ и $A_2(t)$ – аддитивное изменение значений A, происходящее в результате протекания процессов I и II соответственно.

Решающее влияние на значение A оказывают изменения в тонком граничном слое. Достаточно высокая степень завершенности превращений в них достигается сравнительно быстро (об этом свидетельствует, например, кинетика изменения поверхностной энергии граничного слоя [5]), и процессы окисления характеризуются постепенно убывающей скоростью. Поэтому зададимся простейшим видом затухающей функции, удовлетворяющей этому требованию, а именно экспоненциальной (соответствующей процессу первого порядка)

$$A_1(t)=A_{\infty_1}[1-\exp(-k_1t)]$$

$$A_2(t)=A_{\infty_2}[1-\exp(-k_2t)]$$

При достаточно больших t зависимость $A(t)$ стремится к нулю (рис. 1), $A_{\infty_1}=A_{\infty_2}=A_\infty$ и тогда

$$A(t)=A_\infty[\exp(-k_2t)-\exp(-k_1t)], \qquad (1)$$

где k_1 и k_2 – значения констант скорости изменения A в результате протекания процессов I и II соответственно; A_∞ – значение A, которое соответствует завершению обсуждаемых процессов.

Вид функций A, A_1, $A_2(t)$ показан на рис. 2.

Для функции $A(t)$ характерно резкое убывание скорости роста A при $0<t<t_{A_{макс}}$

$$dA/dt=A_\infty[k_1\exp(-k_1t)-k_2\exp(-k_2t)], \qquad (2)$$

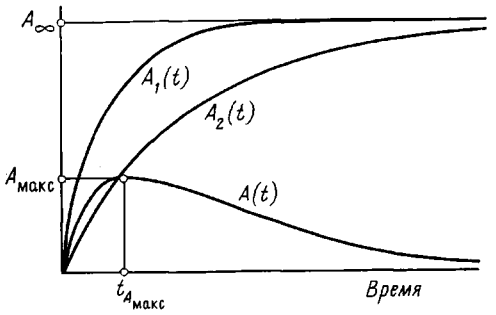

Рис. 2. Вид функции $A_1(t)$, $A_2(t)$ и $A(t)$, описываемых экспоненциальными уравнениями

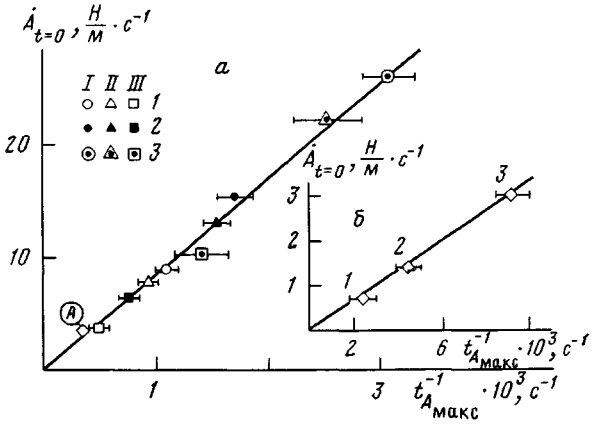

Рис. 3. Зависимости $\dot{A}_{t=0}$ ($t^{-1}_{A_{макс}}$) для открытых (*а*) и закрытых адгезионных соединений (*б*); точка *A* соответствует $T_к$=453 К и b=500 мкм. *а*: $T_к$=423 (*1*), 448 (*2*) и 473 К (*3*); b=50 (I), 100 (II) и 300 мкм (III); *б*: $T_к$=423 (*1*), 453 (*2*) и 483 К (*3*)

а максимальное значение скорости соответствует $t=0$

$$\dot{A}_{t=0}=\lim_{t\to 0}\frac{dA}{dt}=\Delta k A_\infty, \tag{3}$$

где $\Delta k=k_1-k_2$.

Записывая выражение для $t_{A^1 макс}$ (рис. 2)

$$t_{A_{макс}}=\frac{\ln \varkappa_k}{\Delta k}, \tag{4}$$

где $\varkappa_k=k_1/k_2$, и подставляя в него выражение (3), получаем

$$\dot{A}_{t=0}=\frac{A_\infty \ln \varkappa_k}{t_{A_{макс}}} \tag{5}$$

Зависимость $\dot{A}_{t=0}(t^{-1}_{A_{макс}})$ (по данным работы [1]) показана на рис. 3, *а*. Ее можно аппроксимировать единой для всех экспериментальных точек прямой, независимо от значения температуры контактирования $T_к$ и толщины слоя адгезива b. Это означает, что, согласно выражению (4), $A_\infty \ln \varkappa_k=8{,}5\cdot 10^3$ Н/м.

Подставляя выражение (4) в выражение для A, получаем

$$A_{макс}=A_\infty\left[\exp\left(-\frac{\ln \varkappa_k}{\varkappa_k-1}\right)-\exp\left(-\frac{\ln \varkappa_k}{1-\varkappa_k^{-1}}\right)\right] \tag{6}$$

[1] Это выражение получено из выражения (2) для $dA/dt=0$.

Значения констант уравнений (1) и (4)

$T_к$, К	b, мкм	$k_1 \cdot 10^3$, с$^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3$, с$^{-1}$	$\Delta k \cdot 10^3$, с$^{-1}$	$\dot{A}$, Н/м·с	$t_{A_{макс}}$, с
Открытые адгезионные соединения*						
423	0	1,91	0,57	1,34		
	50	1,81	0,54	1,27		
	100	1,58	0,47	1,11		
	300	0,75	0,22	0,53		
448	0	3,27	0,97	2,30		
	50	3,11	0,92	2,19		
	100	2,66	0,79	1,87		
	300	1,28	0,38	0,90		
473	0	5,71	1,70	4,01		
	50	5,32	1,58	3,74		
	100	4,53	1,35	3,18		
	300	2,09	0,62	1,47		
Закрытые адгезионные соединения**						
423	500	2,29	1,94	0,35	0,7	470
453	500	4,59	3,89	0,7	1,4	236
483	500	9,83	8,33	1,5	3,0	110

* $A_\infty = 7 \cdot 10^3$ Н/м; $\varkappa_k = 3{,}96$; $A_{макс} = 2{,}94 \cdot 10^3$ Н/м.

** $A_\infty = 2 \cdot 10^3$ Н/м; $\varkappa_k = 1{,}18$; $A_{макс} = 120$ Н/м.

Согласно этому уравнению, величина $A_{макс}$ определяется только значениями A_∞ и $\varkappa_k$. Экспериментальные значения $A_{макс}$ мало различаются, и для разных значений b и $T_к$ составляют (2,6—3) $\cdot 10^3$ Н/м (рис. 1), т. е. $A_{макс}$=const.

Из условия $A_\infty \ln \varkappa_k$=const и уравнения (6) вытекает, что $\varkappa_k$ и A_∞ являются константами каждая в отдельности и не зависят от b и $T_к$. К аналогичному выводу можно придти также из общих соображений, полагая, что A_∞ характеризует равновесное состояние контактных процессов, а величина $\varkappa_k$ — отношение их констант скорости; при одинаковом влиянии $T_к$ на величину k_1 и k_2 значение $\varkappa_k$ будет постоянным.

Вид зависимости $A(t)$ от $T_к$ и b, таким образом, должен определяться видом функций k_1, $k_2(b, T_к)$.

Найдем значения A_∞, k_1 и k_2, удовлетворяющие экспериментальным точкам (рис. 1). Их независимое определение невозможно. Поэтому по программе были рассчитаны функции $A(t)$ для последовательного ряда заданных значений $A_\infty \geqslant 3 \cdot 10^3$ Н/м и соответствующих им значений k_1 и k_2 (значения $A_\infty < A_{макс}$ лишены смысла). Начиная с $A_\infty \geqslant 7 \cdot 10^3$ Н/м на вид зависимостей $A(t)$ слабо влияет выбор A_∞, а расчетное значение $A_{макс}$ становится практически постоянным (рис. 4, кривая *1*) и близким экспериментальному значению $A_{макс}$. На рис. 1 в качестве примера приведены кривые $A(t)$, рассчитанные для $A_\infty = 7 \cdot 10^3$ Н/м и соответственно $\varkappa_k = 3{,}36$, а в таблице — значения констант k_1 и k_2. Экспериментальные точки удовлетворительно совпадают с рассчитанными кривыми вплоть до $A_{макс}$. Для $t > t_{A_{макс}}$ экспериментальные значения A оказались ниже расчетных. Чем выше $T_к$ и меньше b (аналогичное соответствие экспериментальных и расчетных точек было получено для ряда других значений $T_к$), тем более ярко выражена эта тенденция, являющаяся следствием накопления в граничном слое макронеоднородностей (главным образом в виде гетерогенных включений низкомолекулярных продуктов деструкции, образующихся при окислении), ослабляющих граничный слой.

Значения k_1 и k_2 изменяются в зависимости от величины b и $T_к$ (таблица). Исходя из общего выражения, полученного в работе [1], имеем

$$\dot{A}_{t=0}(b, T_к) = \frac{\dot{A}_{\substack{t=0\\b=0}}(T_к)}{k^*(T_к)\, b} \operatorname{th}(k^* b), \tag{7}$$

где $\dot{A}_{\substack{t=0\\b=0}} = \lim\limits_{b \to 0} \dot{A}_{t=0}(b)$.

Рис. 4. Зависимость расчетного значения $A_{макс}$ от выбранной величины A_∞ для открытых (*1*) и закрытых адгезионных соединений (*2*)

Рис. 5. Температурные зависимости констант уравнения (1) для открытых (*1—3*) и закрытых адгезионных соединений (*4*): *1* — k_{0_1}, *2* — Δk_0, *3* — k_{0_2}, *4* — Δk

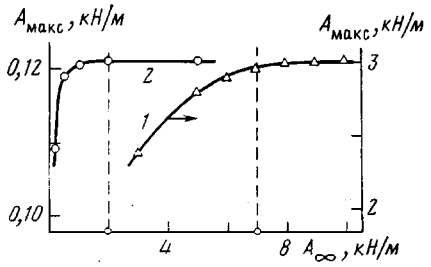

Рис. 4

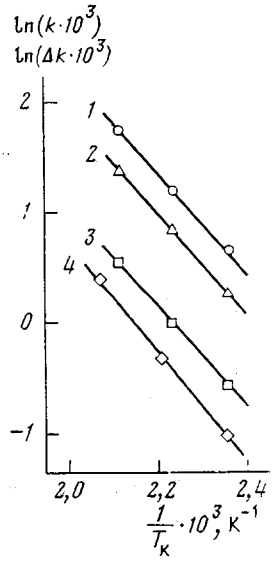

Рис. 5

Согласно выражению (3), можем записать

$$A_{t=0}(b, T_к)=\Delta k(b, T_к)A_\infty; \quad A_{\substack{t=0\\b=0}}(T_к)=\Delta k_0(T_к)A_\infty; \quad \Delta k_0=\lim_{b\to 0}\Delta k(b)$$

и, подставляя в уравнение (7), получаем

$$\Delta k(b, T_к)=\frac{\Delta k_0(T_к)}{k^*(T_к)b}\operatorname{th}(k^*b), \tag{8}$$

где $k^*=\left(\frac{\Delta k_0(T_к)}{D(T_к)}\right)^{1/2}$ [1].

Уравнения (7) и (8) идентичны, и в них входят одинаковые значения k^* [1]. Зависимость $\Delta k_0(T_к)$ (рис. 5) характеризуется эффективной энергией активации E_0 [1], значение которой близко значению E_0 для температурной зависимости $A_{t=0}$ [1]. Линейный характер зависимости $\Delta k_0(T_к)$ в аррениусовских координатах (рис. 5, кривая *2*) свидетельствует о том, что зависимости Δk_0, k_{0_1}, $k_{0_2}(T_к)$ характеризуются одинаковым значением E_0= =37 кДж/моль (рис. 5, прямые *1—3*). Для Δk значения E_0=40 кДж/моль (прямая *4*).

Несмотря на формальный характер полученных выражений, их анализ дает существенную информацию о путях управления процессом контактного термоокисления, основной практической целью которого является ускорение процесса формирования адгезионных соединений и достижение высоких значений A.

В пределах заданной системы полимер — металл возможности управления кинетикой $A(t)$ ограничены, так как $\varkappa_k$, A_∞ и $A_{макс}$ — постоянны. Можно лишь добиваться ускорения процесса (разумеется, для $t\leqslant t_{A_{макс}}$ и $A\leqslant$ $\leqslant A_{макс}$) путем повышения значения $\Delta k(b, T_к)$ в результате увеличения значений $T_к$ и уменьшения b, как это следует из формул (3), (4) и (8).

При толщине слоя полимера $b<b_{крит}$ [1] достигаются максимальные значения $A_{t=0}$ и минимальные значения $t_{A_{макс}}$; вид $A(t)$ определяется только температурой контактирования. В таких условиях целесообразно формировать адгезионные подслои. Зависимость $A(t)$ подчиняется уравнениям (1) и (7) и при достаточно высоких значениях b. Например, для b=500 мкм (рис. 3, точка *A*) отношение концентраций кислорода на поверхности соприкосновения с воздухом и на поверхности контакта с металлом (рассчитанное по работе [1]) составляет всего $6{,}7\cdot 10^{-5}$.

Изменение характера $A(t)$ от b и $T_к$ изучали также в работе [6]. Были получены зависимости $A'_{макс}$, $t_{A_{макс}}$ $(b, T_к)$, трудно поддающиеся коли-

чественному описанию. Причиной этого, по-видимому, являются использованные в этой работе специфические условия эксперимента: отсутствие предварительного контактирования вообще и в вакууме в частности, несоблюдение постоянства толщины отслаиваемого слоя и др.

Оказалось, что исходное выражение (1) удовлетворительно может быть использовано также для описания зависимости $A(t)$ в условиях отсутствия поступления кислорода через покрытие (контактное термоокисление осуществляется лишь за счет кислорода, захваченного на поверхности раздела адгезив — субстрат [7] (рис. 1, *б* и таблица).

Абсолютные значения констант уравнения (1) в случае открытых и закрытых адгезионных соединений различны (таблица). Зависимости $A(t)$ для закрытых адгезионных соединений характеризуются низкими значениями $A_{макс}$. Это — следствие уменьшения ресурсов кислорода [7], определяющих величину A_∞ (значение A_∞ для закрытых адгезионных соединений составляет 0,3 от значения A_∞ для открытых соединений), и снижения значения $\varkappa_k$. Значения Δk для закрытых соединений выше[2]; по-видимому, это проявление специфического действия кислорода, захваченного на поверхности раздела [7]. Кроме того, существенное влияние на кинетику в замкнутой системе закрытых соединений могут иметь неблагоприятные условия отвода низкомолекулярных продуктов окисления, в результате чего вклад процессов II должен увеличиваться. Именно об этом, по-видимому, свидетельствует уменьшение значений $\varkappa_k$.

Потенциальные возможности разных систем адгезив — субстрат определяются величиной $A_{макс}$. Согласно формуле (6), его возрастание может быть достигнуто путем увеличения значений A_∞ и $\varkappa_k$, т. е. увеличения выхода процессов I и увеличения отношения констант скорости процессов I и II соответственно.

Константы k_1, k_2, k^* и A_∞ на настоящем этапе исследований следует считать эмпирическими. Поэтому для изучаемой системы адгезив — субстрат необходимо экспериментально определить зависимость $A(t)$ вплоть до достижения $A_{макс}$ при одном значении $T_к$ и нескольких значениях b. Исходя из формулы (5) определяют $\varkappa_k$ и A_∞, из формул (4) и (3) — Δk, k_1 и k_2, а из формулы (8) — k^* и Δk_0. Тогда, пользуясь уравнением (8), можно определить значения Δk, k_1 и k_2 для любых других значений $T_к$ и b.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Калнинь М. М., Малерс Ю. Я.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 793.
2. *Калнинь М. М., Рейхманис П. К., Дзенис М. Я.* Изв. АН ЛатвССР, 1980, № 2, с. 116.
3. *Гуль В. Е., Генель С. В., Фомина Л. Л.* Механика полимеров, 1970, № 2, с. 203.
4. *Гуль В. Е., Вахрушина Л. А., Дворецкая Н. М.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 122.
5. *Рекнер Ф. В., Калнинь М. М.* В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1974, с. 47.
6. *Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2475.
7. *Малерс Ю. Я., Калнинь М. М.* Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 6, с. 654.

Рижский политехнический институт им. А. Я. Пельше

Поступила в редакцию 18.VIII.1983

FORMAL KINETIC DESCRIPTION OF THE DEPENDENCE OF PLY-SEPARATION RESISTANCE OF ADHESIONAL POLYETHYLENE — STEEL COMPOUNDS ON DURATION OF CONTACTING

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

Summary

The experimental dependences of ply-separation resistance A of adhesional compounds of PE with steel on the time of contacting t during contact thermooxidation are described with a simple expression based on the concept about two contrary processes. Dependences of effective rate constants of these processes and some kinetic parameters of thermooxidation on the thickness of a layer and temperature obey the same law. The possibility of prediction of $A(t)$ dependence is shown.

[2] Сравнивать, естественно, необходимо со значениями Δk открытых адгезионных соединений при больших значениях b.