

УДК 541.64:542.943

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

Егоренков Н. И., Кузавков А. И.

Изучено влияние температуры и продолжительности окисления, толщины (200–1000 мкм) покрытий ПЭ на каталитически активной стальной подложке на некоторые химические характеристики граничащего с подложкой слоя и адгезионную прочность покрытия. Выявлена роль окисления ПЭ, в частности катализируемого подложкой, в изменении адгезионной прочности покрытий. Установлены и объяснены зависимости адгезионной прочности покрытий от исследуемых факторов.

В работах [1–3] изучено окисление в среде воздуха немодифицированных покрытий ПЭ на пассивных к окислению ПЭ подложках и выявлена связь контактного окисления и адгезионной прочности (сопротивления отслаиванию фольги-подложки от покрытия f) с учетом толщины покрытий l , температуры T и продолжительности t их окисления. Для покрытий ПЭ на каталитически активной стальной подложке изучены лишь отдельные аспекты этого вопроса [3–6].

Цель настоящей работы – изучение связи f и химических характеристик граничащего со стальной подложкой слоя покрытий ПЭ с учетом l , T и t .

Использовали пленки из ПЭВП марки 20906-040 (ГОСТ 16388-70) и стальную фольгу марки 08КП (ГОСТ 503-71) толщиной 50 мкм. Методики получения покрытий, оценки f , анализа поверхностей разрушения, а также накопления в ПЭ кислородсодержащих групп и расхода ионасыщенных связей описаны в работах [1–3, 6]. Окислительную деструкцию ПЭ оценивали по изменению удельной вязкости его раствора в ксиоле $\eta_{уд}$, структурирование – по содержанию гель-фракции G после кипячения в течение 4 ч образца в ксиоле с 0,005 вес.% антиоксиданта бис-(5-метил-3- α -метиленил-2-оксибензил)моносульфита. Относительная ошибка экспериментальных результатов не превышала 10%.

На рис. 1 представлены данные по влиянию t на f , а также $\eta_{уд}$, G и показатели экстинкции (отношение оптической плотности к толщине пленки) K карбонильных групп K_{1720} и винильных связей K_{910} в граничащем с подложкой слое отслоенных покрытий.

На ранних стадиях термического воздействия (рис. 1, кривые 5, 6, область 0–45 мин) преобладает катализируемое подложкой окисление ПЭ, а скорость накопления кислородсодержащих групп в граничном слое возрастает при увеличении t и снижается с увеличением l (рис. 1, кривая 6; рис. 2, кривые 2, 5; рис. 3, кривые 2, 3). Зависимость скорости окисления от l свидетельствует о диффузионном режиме окисления [7]. Переходу к диффузионному режиму окисления граничных слоев может также способствовать увеличение активности подложки. При 423 К наружный слой покрытий ($l \geq 300$ мкм) окисляется независимо от граничного слоя (таблица). Когда начинается автокаталитическое окисление наружного слоя, то скорость окисления граничных слоев уменьшается и может полностью прекратиться (рис. 1, кривые 5, 6, область 45–150 мин), что связано с резким уменьшением количества кислорода, поступающего в граничные слои. Этому способствуют расход кислорода в окислительных реакциях наружного слоя, а также уменьшение его диффузионной проницаемости, связанное

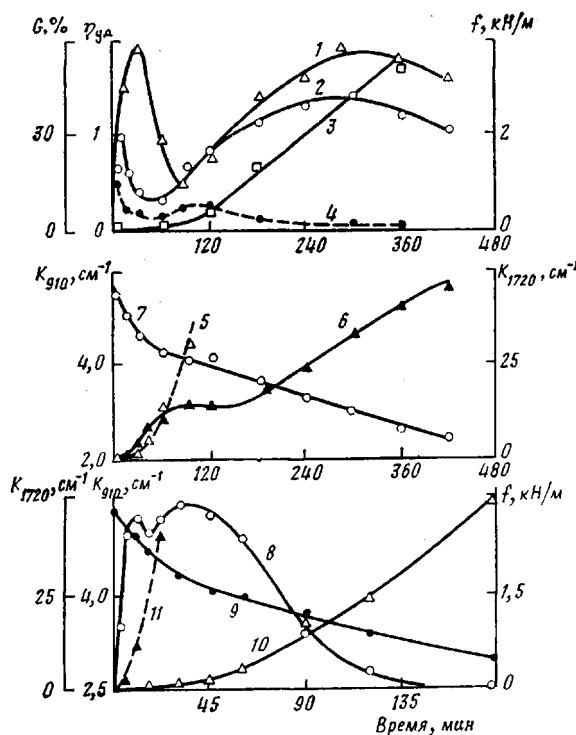


Рис. 1. Влияние продолжительности окисления t при 423 (1–7) и 443 К (8–11) ПЭ покрытий толщиной 500 мкм на адгезионную прочность f (1, 2, 8), удельную вязкость $\eta_{\text{дв}}$ раствора ПЭ (4), содержание гель-фракции G (3), расход винильных связей K_{910} (7, 9) и накопление карбонильных групп K_{1720} (5, 6, 10, 11) в наружном (5, 11) и граничащем со сталью слоях (3, 4, 6, 7, 9, 10) толщиной 10 мкм. Кривая 1 – ПЭ, наполненный 10 об. % оксида алюминия

с интенсивным спшиванием макромолекул и накоплением в них полярных групп [8]. По-видимому, наступает окислительное стеклование наружного слоя. При повышении T начальная скорость окисления граничных слоев увеличивается (рис. 1, кривые 7, 9, область 0–45 мин), но раньше достигается стадия замедления и прекращения окисления, так как раньше начинается и более интенсивно протекает автоокисление наружного слоя (рис. 1, кривые 5, 11). Если t меньше времени, при котором наступает замедление и прекращение окисления граничного слоя для выбранного диапазона T , то степень его окисления увеличивается при повышении T (рис. 4, кривые 3, 4, область 400–425 К), а если больше, то уменьшается (рис. 4, кривые 3, 4, область 425–440 К). В общем случае для постоянного t зависимость степени окисления граничного слоя от T описывается кривой с максимумом (рис. 4, кривые 3, 4, область 400–440 К). Поскольку скорость окисления граничного слоя покрытия на активной подложке уменьшается в направлении к поверхности покрытия (рис. 5, кривые 1–6, область 0–50 мкм), то переход к явно выраженному диффузионному режиму окисления происходит тем раньше (для постоянной T) и тем при

Влияние толщины полистиленового покрытия, окисленного в течение 60 мин при 423 К, на количество карбонильных групп

Подложка	Значения K_{1720} в наружном слое толщиной 10 мкм для покрытий толщиной, мкм				
	50	100	150	200	300
Cu	105,5	48,2	44,3	35,8	11,2
Fe	24,5	22,8	21,0	16,9	10,5
Al	19,8	18,3	—	—	12,6

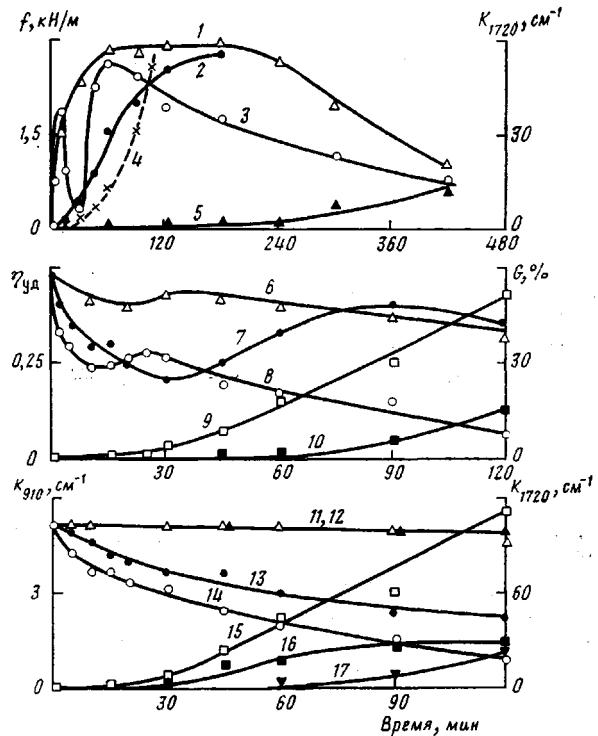


Рис. 2. Влияние продолжительности окисления t при 423 (1–5) и 453 К (6–17) на адгезионную прочность f (1, 3), накопление карбонильных групп K_{1720} (2, 4, 5, 15–17), удельную вязкость $\eta_{уд}$ раствора ПЭ (6–8), содержание гель-фракции G (9, 10) и расход винильных связей K_{910} (11–14) в наружном (4) и граничащем со сталью слоях (2, 5, 6, 8–10, 12, 14, 15, 17) толщиной 10 мкм и слое, расположенному на расстоянии 45 мкм от поверхности стали (7, 11, 13, 16). Толщина покрытия 300 мкм (2–4, 7–9, 13–16), 800 (6, 10–12, 17) и 1000 мкм (1, 5)

меньшей T (для постоянного t), чем ближе расположен анализируемый слой ПЭ к подложке.

Обнаруживаемое методом ИК-спектроскопии интенсивное накопление кислородсодержащих групп в ПЭ характеризует среднюю стадию его окисления, когда развивается цепная реакция. Начальную стадию окисления ПЭ методом ИК-спектроскопии удается зафиксировать по расходу винильных связей [2, 3]. Определяемая по расходу ненасыщенных связей критическая T (450–455 К) [9], при переходе через которую повышение T уменьшает степень окисления граничного слоя при постоянных t и l , на пассивной подложке ниже, чем на активной (470 К) подложке, так как на активной подложке окисление граничного слоя может происходить с заметной скоростью при меньшем количестве кислорода. Для покрытий на активной подложке критическая T для граничного слоя толщиной 10–15 мкм, определяемая по накоплению кислородсодержащих групп (рис. 4, кривые 3, 4, область 400–440 К), ниже (423 К), чем определяемая по расходу ненасыщенных связей (470 К), (рис. 4, кривая 2). Следовательно, цепная реакция катализируемого подложкой окисления ПЭ локализуется в слое, значительно более тонком, чем 10–15 мкм. Увеличение t и l уменьшают критическую T .

Через некоторое время после прекращения окисления граничного слоя скорость накопления кислородсодержащих групп в нем снова возрастает (рис. 1, кривая 6, область 180–420 мин), хотя скорость расхода винильных связей не увеличивается (рис. 1, кривая 7). Аналогичная закономерность характерна также для покрытий на пассивной подложке [3]. Это накопление начинается тогда, когда толщина слоя, разделяющего граничный слой (содержащий продукты катализируемого подложкой окисления ПЭ) и наружный слой (содержащий продукты автокаталитического окисле-

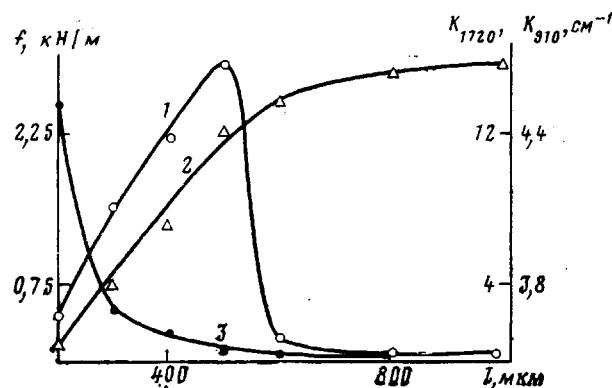


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности f (1), количества винильных связей K_{910} (2) и карбонильных групп K_{1120} (3) в граничащем со сталью слое толщиной 10 мкм от толщины ПЭ покрытия, окисленного при 453 К в течение 15 мин

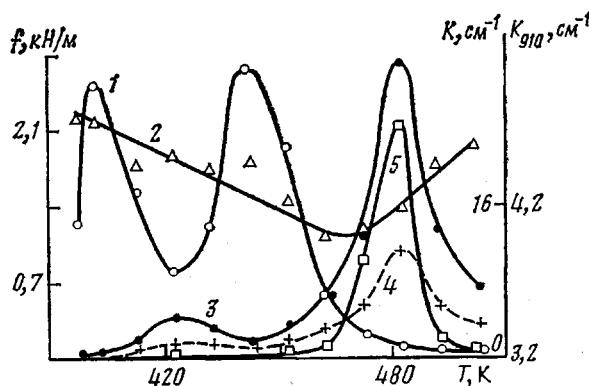


Рис. 4. Зависимость от температуры окисления T адгезионной прочности f (1), количества винильных связей K_{910} (2), карбонильных K (3) и эфирных K (4) групп, солей железа и карбоновых кислот K (5) в граничащем со сталью слое толщиной 10 мкм. Толщина покрытия 500 мкм, продолжительность окисления 30 мин

ния), становится практически равной нулю (рис. 5, кривые 4, 5). Полученные данные, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что основной причиной повторного накопления кислородсодержащих групп в граничном слое является диффузия в него продуктов автоокисления из наружного слоя. Скорость повторного накопления продуктов окисления в граничном слое покрытий на активной подложке выше, чем на пассивной, в то время как в среднем слое покрытия (рис. 5, кривая 6) [2] она практически не зависит от природы подложки. Скорость окисления и накопления продуктов окисления в граничном слое покрытий на активной подложке тем выше, чем ближе к ней расположен анализируемый слой (рис. 2, кривые 7–9, 13–16; рис. 5, кривые 4, 5). На первый взгляд, это противоречит утверждению, согласно которому основной причиной повторного накопления кислородсодержащих групп в граничном слое является диффузия продуктов окисления из наружного слоя. Кажущееся несоответствие устраняется, если учесть, что в более окисленном ПЭ растворимость полярных соединений выше.

На ранних стадиях катализируемого подложкой окисления граничного слоя преобладает деструкция макромолекул (рис. 1, кривые 3, 4, область 0–45 мин), а на более поздней стадии в условиях дефицита кислорода — спшивание (рис. 1, кривые 3, 4, область 45–420 мин). При окислении таких же покрытий на пассивной подложке заметного спшивания макромолекул в граничном слое не наблюдается.

Для низких T зависимость f покрытий на стали от t описывается кривой с двумя максимумами (рис. 1, кривая 2). Аналогичный характер име-

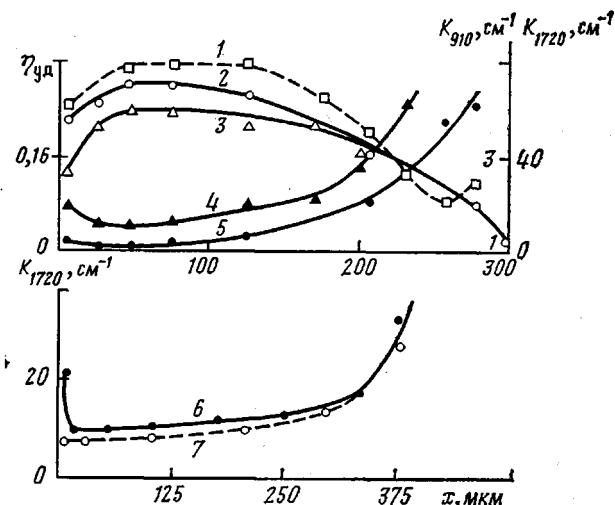


Рис. 5. Изменение удельной вязкости $\eta_{уд}$ раствора ПЭ (1), количества винильных связей K_{910} (2, 3) и карбонильных групп K_{1720} (4–7) по поперечному сечению x покрытия толщиной 300 (1–5) и 500 мкм (6, 7) в направлении от подложки к его поверхности, окисленного на стали при 453 К в течение 15 (1, 2, 5), 30 (3, 4) и 80 мин (6, 7). Кривая 7 – покрытие, средняя часть которого (толщиной 100 мкм) содержит 10 об.% оксида алюминия

ет зависимость f от t для покрытий на активной (медной) подложке [10], в то время как для пассивной (алюминиевой) подложки она описывается кривой с одним максимумом [1–3]. При повышении T максимально достигаемая степень изотермического окисления граничного слоя уменьшается (рис. 1, кривая 6, область 0–120 мин; кривая 10, область 0–45 мин), минимум на зависимости f от t вырождается (рис. 1, кривая 8; рис. 6) и, например, для 453 К, она описывается кривой с одним максимумом [6]. Аналогичное явление наблюдается при увеличении l (рис. 2, кривые 1, 3), так как при этом также уменьшается степень окисления граничного слоя (рис. 2, кривые 2, 5, 6, 8–10, 12, 14, 15, 17; рис. 3, кривые 2, 3). Соответственно зависимость f от l для покрытий на активной подложке может описываться кривой с одним (рис. 3, кривая 1) или двумя [6] максимумами. При понижении T и уменьшении l для покрытий на активной подложке, а также при переходе от пассивной подложки к активной скорость окисления граничного слоя увеличивается и становится выше скорости окисления наружного слоя (рис. 1, кривые 5, 6; рис. 2, кривые 2, 4), а зависимость f от t описывается кривой уже не с одним, а с двумя максимумами. Появление двух максимумов, точнее, возникновение минимума на зависимости f от t – следствие интенсивной окислительной деструкции макромолекул граничного слоя (рис. 1, кривые 2, 4). Если в развитии окислительного процесса устранить отставание граничного слоя от наружного, можно получить зависимость f от t с двумя максимумами для пассивной подложки, например для покрытий из порошкообразного ПЭ на алюминии [11].

Уменьшение степени окисления граничного слоя при повышении T может быть настолько существенным, что создается впечатление о появлении индукционного периода окисления (рис. 1, кривая 10, область 0–45 мин), если диффундирующие из наружного слоя продукты окисления в состоянии через некоторое время достигнуть граничного слоя (рис. 1, кривая 10, область 45–180 мин; рис. 5). Повторное накопление продуктов окисления в граничном слое сопровождается появлением в нем значительного количества солей железа и низкомолекулярных карбоновых кислот – карбоксилатов железа [6]. Этому могут способствовать гидроксиды железа, образующиеся при взаимодействии стали с водой, которая наряду с карбоновыми кислотами является одним из основных продуктов окисления ПЭ [12]. Если в средний слой покрытия ввести вещество, эффективно сорби-

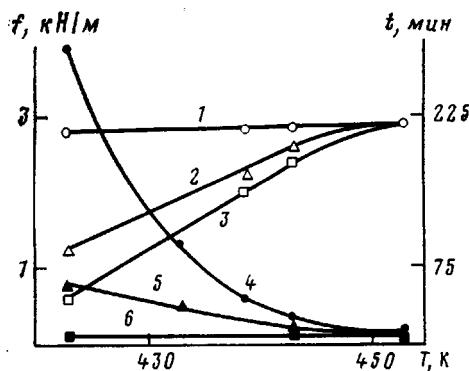


Рис. 6. Влияние температуры окисления T на значение адгезионной прочности f на первом (2) и втором максимумах (1) и минимуме (3), и время t достижения первого (6) и второго (4) максимумов и минимума (5) на зависимости f от времени окисления ПЭ покрытий толщиной 500 мкм на стали

ПЭ со сталью когезионный (рис. 7, фото 1, 2, 5, 6, кривые 9, 10). Для покрытий, полученных при термических условиях, обеспечивающих повторное накопление кислородсодержащих групп и появление значительного количества солей в граничном слое, разрушение адгезионного контакта становится визуально адгезионным (рис. 7, фото 3, 4, 7, 8), а по данным ИК-спектроскопии МНПВО количество полимера, остающегося на отслаиваемой фольге, резко уменьшается (рис. 7, кривые 11, 12). Фактически разрушение адгезионных соединений в этом случае происходит по слою солей железа и карбоновых кислот, который образуется вследствие их малой растворимости в расплаве ПЭ [6].

Как известно, при повышении температуры ММ продуктов окисления, в том числе карбоновых кислот, уменьшается и образуются легколетучие продукты (например, муравьиная кислота) [13]. Это приводит к тому, что количество кислородсодержащих групп и солей в граничном слое уменьшается при повышении T в области высоких T (рис. 4, кривые 3–5, область 480–500 К). Если снижение f при увеличении t для постоянной T (рис. 1, кривая 2, область 15–60 мин и 300–420 мин) связано с увеличением концентрации низкомолекулярных продуктов окисления ПЭ, катализируемого подложкой (рис. 1, область 15–60 мин) или автокаталитического (рис. 1, область 300–420 мин), то увеличение f в области второго максимума на зависимости f от t (рис. 1, кривая 2, область 60–300 мин) может быть связано либо с уменьшением концентрации низкомолекулярных продуктов окисления в граничном слое, обусловленным, например, их диффузией в объем покрытия, либо со спшиванием макромолекул (рис. 1, кривая 3). По-видимому, увеличению f способствуют оба фактора. Низкомолекулярные продукты катализируемого подложкой окисления граничного слоя, в том числе и вода, могут иметь возможность частичного перехода из него в объем покрытия, если концентрация продуктов автоокисления ПЭ в зоне, граничной с этим слоем, ниже. Когда она становится выше, начинается обратный перенос и f снова уменьшается. Чем выше T , тем существеннее это снижение f (рис. 1, кривые 2, 8; рис. 4, кривая 1, область 440–480 К). Снижению f может способствовать окислительное спшивание наружного слоя, препятствующее испарению низкомолекулярных продуктов окисления в окружающую среду.

Поскольку оксид алюминия сорбирует карбоновые кислоты и воду,

рующее органические кислоты и воду (например, порошок оксида алюминия), то скорость накопления кислородсодержащих групп и образования солей в граничном слое значительно замедляется (рис. 5, кривые 6, 7).

Зависимости f от T для постоянных значений t описываются сложными кривыми, в частности кривой с двумя максимумами (рис. 4, кривая 1). Ход зависимости f от T в области 400–480 К на рис. 4 является антибатным по отношению к ходу зависимости количества кислородсодержащих групп от T (рис. 4, кривые 3, 4), что подтверждает развиваемое положение, согласно которому эти группы принадлежат низкомолекулярным соединениям. Даже для покрытий, полученных при повышенных T , когда степень окисления макромолекул в граничном слое минимальна, характер разрушения адгезионных соединений

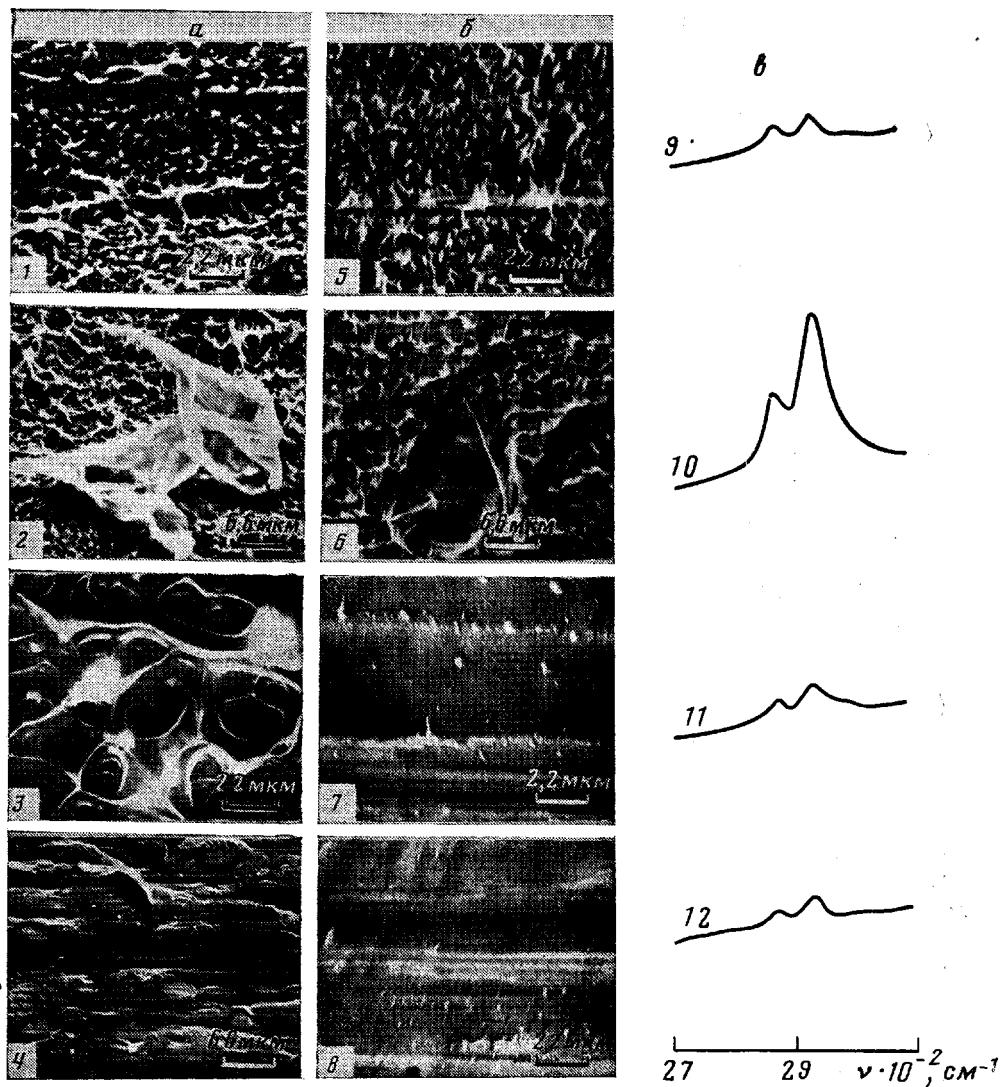


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки (а, б) и ИК-спектры МНПВО (в) поверхности ПЭ (а) и стали (б, в) после отслаивания стальной подложки от покрытий толщиной 300 мкм, окисленных при 453 К. Продолжительность окисления 5 (1, 5, 9), 20 (2, 6, 10), 45 (3, 7, 11) и 60 мин (4, 8, 12)

то наиболее существенно, как и следовало ожидать, он увеличивает f в областях ее снижения для ненаполненного ПЭ (рис. 1, кривая 1, области 15–45 мин, 300–420 мин). Следует отметить, что оксид алюминия, тальк, диоксид титана, каолин и другие значительно увеличивающие f наполнители являются эффективными искусственными структурообразователями [14], измельчающими сферолитную структуру ПЭ. Это уменьшает степень кристаллизационного фракционирования — выталкивания низкомолекулярных веществ в межсферолитные области, а также в зону адгезионного контакта.

Анализ концентрационной зависимости f (рис. 8, кривая 1) показывает, что надмолекулярная структура существенно влияет на f , так как при добавке в ПЭ всего лишь 0,5 об. % оксида алюминия реализуется значение f , лишь на 30% меньшее максимально достижимого для наполненных (10 об. %) покрытий. Еще более наглядно это проявляется для таких наполнителей, как диоксид титана и тальк (рис. 8, кривые 2, 3). В этом случае на концентрационной кривой появляется максимум в области содержания добавок, характерной для искусственных структурообразователей. Уменьшение концентрации низкомолекулярных веществ в зоне адгезион-

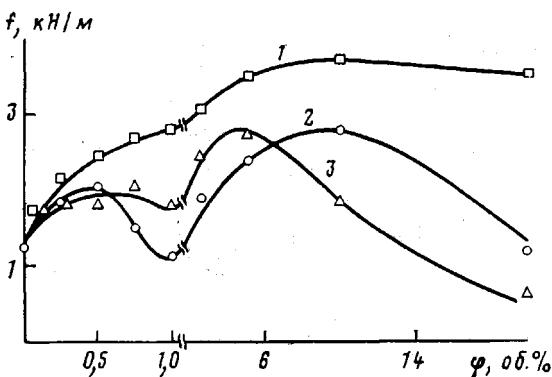


Рис. 8. Влияние концентрации ϕ оксида алюминия (1), диоксида титана (2) и талька (3) в ПЭ на адгезионную прочность f покрытий толщиной 500 мкм на стали. Продолжительность окисления при 423 К 15 мин

ного контакта при введении в ПЭ дисперсного наполнителя может быть связано не только с их сорбцией наполнителем (поглощением объемом наполнителя, адсорбцией на поверхности пор) или с уменьшением степени кристаллизационного фракционирования, но и с выделением их в виде самостоятельной фазы (дискретных образований) на поверхности наполнителя [15]. Аналогично низкомолекулярные соединения, в том числе продукты окисления, могут выделяться в виде каплеподобных образований на поверхности подложки (особенно при наличии градиента температуры в покрытии, направленного к подложке).

Литература

1. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2498.
2. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 518.
3. Кузавков А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1983. 22 с.
4. Малерс Ю. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1981. 18 с.
5. Лобанов Ю. Е. Механика полимеров, 1970, № 5, с. 923.
6. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2475.
7. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
8. Бальтенас Р. А., Бальтенене Я. Ю., Кевялайтис З. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1469.
9. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. В кн.: Полимерные материалы и их исследование. Вильнюс, 1984, вып. 17, с. 67.
10. Егоренков Н. И., Тишков Н. И. Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1975, № 4, с. 98.
11. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. М. Адгезия полимеров к металлам. Минск: Наука и техника, 1971. 288 с.
12. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 96.
13. Hoff A., Jacobsson S. J. Appl. Polymer Sci., 1981, № 26, p. 3409.
14. Акугин М. С., Озеров Г. М., Каргин В. А. Пласт. массы, 1966, № 12, с. 32.
15. Лебедев Е. В., Липатов Ю. С. Композиционные полимерные материалы, 1979, вып. 3, с. 18.

Гомельский государственный
университет

Поступила в редакцию
18.X.1984

ADHESIONAL STRENGTH OF POLYETHYLENE COATINGS OXIDIZED IN DIFFUSIONAL REGIME ON THE CATALYTICALLY ACTIVE CARRIER

Yegorenkov N. I., Kuzavkov A. I.
Summary

The influence of temperature and duration of oxidation and of the thickness (200-1000 мкм) of PE coatings on the catalytically active steel carrier on some chemical characteristics of the boundary layer and adhesional strength of the coating has been studied. The role of PE oxidation in particular catalyzed by the carrier in the change of adhesional strength of coatings was shown.