

УДК 541.64:542.943

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И АДГЕЗИЯ К СТАЛИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А.

Изучено влияние природы и концентрации антиоксидантов на окисление при 423–453 К в среде воздуха и адгезионную прочность ПЭ покрытий толщиной 200–500 мкм на стали. Показано, что баланс скоростей окислительных реакций в граничащем с подложкой и поверхностном слоях и, соответственно, характер и интенсивность влияния антиоксиданта на адгезионную прочность зависят от каталитической активности подложки, природы и концентрации антиоксиданта в полимере, толщины покрытия и продолжительности окисления. Установлено, что рост адгезионной прочности стабилизированных покрытий на стадии индукционного периода окисления их поверхностного слоя связан с катализируемым подложкой окислением граничащего с ней слоя полимера.

Введение антиоксиданта в ПЭ может как снижать, так и увеличивать адгезионную прочность ПЭ покрытий [1–5]. Имеющихся в литературе данных недостаточно, чтобы прогнозировать характер влияния природы и концентрации антиоксиданта на адгезионную прочность ПЭ покрытий. По нашему мнению, при изучении этого вопроса не уделялось должного внимания тому обстоятельству, что окисление граничащего с подложкой слоя покрытия происходит в основном за счет диффундирующего в него кислорода окружающей среды [6, 7].

Цель настоящей работы – изучение окисления и адгезии ПЭ покрытий, содержащих антиоксиданты, на каталитически активной (сталь) и неактивной (стекло) подложках в среде воздуха.

Использовали ПЭВП марки 20906-040 (ГОСТ 16338-70), стальную фольгу толщиной 50 мкм марки 08kp и антиоксиданты: олигомер 2,2,4- trimетил-1,2-дигидрохинолина (ацетонанил), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (бисалкофен), бис-(5-метил-3- $\alpha$ -метилбензил-2-оксифенил) моносульфид (тиоалкафен МБП), N-фенил- $\beta$ -нафтиламин (неозон Д). Антиоксиданты вводили в ПЭ методом обработки порошка ПЭ раствором антиоксиданта в ацетоне с последующей сушкой композиции. Из композиций прессованием (температура 453±2 К, время 3 мин) на поверхности стальной фольги получали покрытия толщиной 200–500 мкм, которые в расплавленном состоянии переносили в термошкаф с такой же температурой. После термообработки покрытия охлаждали на воздухе. Модифицирование поверхности металла антиоксидантом производили погружением металлической фольги в раствор антиоксиданта в ацетоне с последующей сушкой. Методики оценки адгезионной прочности и кинетики физико-химических изменений ПЭ при окислении описаны в работах [6, 8, 9]. Расход антиоксиданта в покрытии контролировали методом УФ-спектроскопии (спектрофотометры «Specord UV-VIS» и «Specord M-40»).

Для покрытий толщиной 350 мкм, окисляемых на стали при 453 К, введение в ПЭ 0,1 вес.% ацетонанила заметно замедляет окислительный процесс в поверхностном слое (рис. 1, кривая 5; рис. 2, кривая 4) и способствует окислению граничащего с подложкой слоя полимера (рис. 1, кривая 4; рис. 2, кривая 5). Более высокой скорости окисления граничащего с подложкой слоя соответствует и более высокая скорость расхода в нем ненасыщенных связей (рис. 1, кривые 2 и 3). Аналогичное изменение баланса скоростей окислительных реакций в этих слоях наблюдается при понижении температуры окисления  $T$  и уменьшении толщины покрытия [10]. Все эти факторы способствуют поступлению кислорода воздуха в граничащий с подложкой слой, уменьшая его расход в реакциях окисления в процессе диффузии сквозь поверхностный слой. Таким образом, введение небольшого количества антиоксиданта, снижение  $T$  и уменьшение толщины покрытия способствуют проявлению активности подложки к окислению полимера.

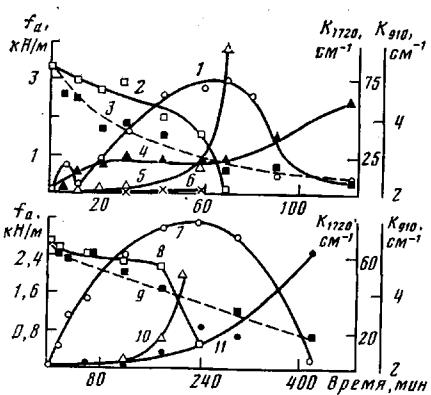


Рис. 1

Рис. 1. Влияние продолжительности окисления при 453 К на адгезионную прочность  $f_a$  (1, 6, 7), показатели экстинкции связей  $C=C$   $K_{910}$  (2, 3, 8, 9) и карбонильных групп  $K_{1720}$  (4, 5, 10, 11) в поверхностном (2, 5, 8, 10) и граничащем с подложкой слоях (3, 4, 9, 11) толщиной 10 мкм ПЭ покрытий толщиной 350 мкм, содержащих 0,1 (1–6) и 0,25 вес.% (7–11) ацетонамила. 6 – адгезионная прочность склеек. Здесь и на рис. 2–4  $K$  – отношение оптической плотности  $D$  на данной частоте к толщине поглощающего слоя

Рис. 2. Зависимости адгезионной прочности  $f_a$  (1, 7, 13), показателей экстинкции  $K$  (2–6, 11, 12, 14, 15) связей  $C=C$   $K_{910}$  (2, 3, 11, 12), карбонильных групп  $K_{1720}$  (4, 5, 14, 15) и карбоксилатов железа  $K_{1600}$  (6), а также относительной оптической плотности  $D/D_{2920}$  карбонильных групп (8, 10) и карбоксилатов железа (9) в граничащем с подложкой (2, 5, 6, 9, 10, 12, 15) и поверхностном (3, 4, 8, 11, 14) слоях нестабилизированных (1–6) и стабилизированных 0,1 вес.% тиоадикфена МБП (7–10) и 0,05 вес.% бисалкофена ПЭ покрытий толщиной 350 мкм (11–15) на стали от продолжительности их окисления при 453 К; 8–10 – данные ИК-спектроскопии МНПВО

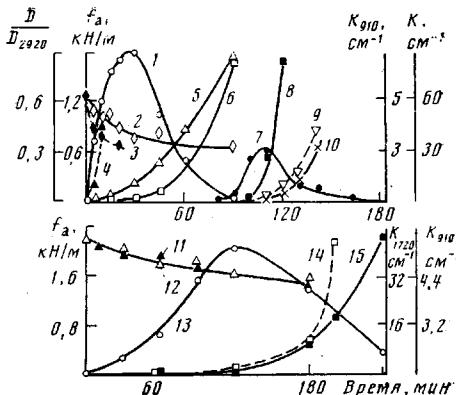


Рис. 2

Кинетическая зависимость адгезионной прочности нестабилизированных покрытий толщиной 300–500 мкм, окисляемых на стали при 450–475 К, описывается кривой с максимумом, например, при 453 К (рис. 2, кривая 1). Снижение  $T$  (например, с 453 до 423 К) (рис. 3, кривая 1), а также уменьшение толщины покрытия при постоянной  $T$  (например с 1000 до 500 мкм для 423 К) приводят к появлению на восходящей ветви кинетической зависимости адгезионной прочности минимума, в результате чего кинетическая зависимость описывается кривой с двумя максимумами. Аналогичное явление наблюдается при введении в покрытия толщиной 350 мкм на стали, окисляемых при 453 К, небольшого количества антиоксиданта, например 0,1 вес.% ацетонамила (рис. 1, кривая 1). Следовательно, появление двух максимумов, а точнее возникновение минимума на восходящей ветви кинетической кривой адгезионной прочности покрытия на стали при введении в ПЭ антиоксиданта, при снижении  $T$  и уменьшении толщины нестабилизированного покрытия является следствием интенсивного контактного окисления.

При увеличении концентрации ацетонамила с 0,1 до 0,25 вес.% индукционный период окисления поверхностного слоя растет с 30 до 120 мин (рис. 1, кривые 2, 5, 8, 10), а скорость окисления граничащего с подложкой слоя (рис. 1, кривые 3, 4, 9, 11) становится ниже, чем в случае нестабилизированного покрытия (рис. 1, кривые 9 и 11; рис. 2, кривые 2, 5, 6). Соответственно начальная скорость роста адгезионной прочности стабилизированного покрытия оказывается меньше скорости роста адгезионной прочности нестабилизированного (рис. 1, кривая 7; рис. 2, кривая 1), и минимум на восходящей ветви кинетической кривой адгезионной прочности исчезает (рис. 1, кривые 1 и 7). Рост адгезионной прочности у покрытий, содержащих 0,25 вес.% ацетонамила, на стадии индукционного периода окисления поверхностного слоя связан с катализитическим окислением граничащего с подложкой слоя. Об этом свидетельствует интенсивный расход ненасыщенных связей в нем (рис. 1, кривые 8 и 9). Если же сопоставлять рост адгезионной прочности с накоп-

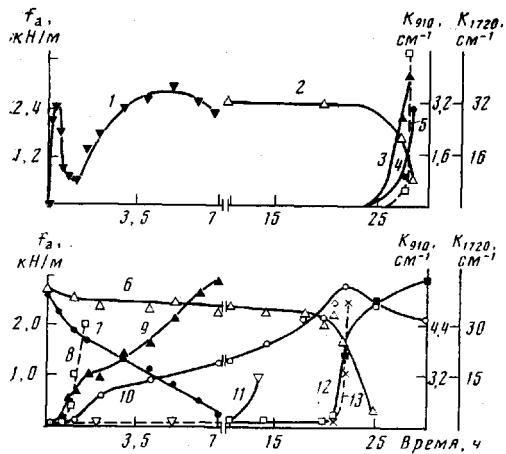


Рис. 3

Рис. 3. Влияние продолжительности окисления при 423 К на адгезионную прочность  $f_a$  (1, 3, 10, 11), показатели экстинкции связей  $C=C$   $K_{910}$  (2, 6, 7) и карбонильных групп  $K_{1720}$  (4, 5, 8, 9, 12, 13) в поверхностном (5, 8, 13) и граничащем с подложкой (2, 4, 6, 7, 9, 12) слоях толщиной 10 мкм для покрытий из нестабилизированного (1, 7-9) и стабилизированного 0,1 вес.% ацетонамила (2-5), 0,05 (6, 10, 12, 13) и 0,1 вес.% бисалкофена (11). Толщина покрытий 500 мкм

Рис. 4. Зависимости адгезионной прочности  $f_a$  (1, 2, 5) к стеклу и показателя экстинкции карбонильных групп  $K_{1720}$  (3, 4) в граничащем с подложкой слое толщиной 10 мкм от продолжительности окисления при 453 К ПЭ покрытий толщиной 350 мкм, содержащих 0,05 вес.% бисалкофена (1, 3), 0,2 вес.% тиоалкофена МБП (2, 4) и 0,25 вес.% ацетонамила (5)

лением в этих слоях карбонильных групп (рис. 1, кривые 7, 10, 11; рис. 2, кривые 11-15; рис. 3, кривые 6, 10, 12, 13), то создается впечатление, что он не связан с окислением полимера.

Определяющая роль катализитического окисления граничащего с подложкой слоя в изменении адгезионной прочности на стадии индукционного периода окисления поверхностного слоя хорошо видна на примере стабилизированных 0,1 вес.% ацетонамила покрытий (рис. 1, кривые 1-5). Кроме того, при блокировании доступа кислорода окружающей среды в зону адгезионного контакта (например, при использовании адгезионных соединений алюминиевая фольга - ПЭ - стальная фольга) окисление граничащего с подложкой слоя почти прекращается и адгезионная прочность оказывается практически нулевой (рис. 1, кривая 6). Аналогичное явление наблюдается при замене катализитически активной стальной подложки на неактивную (стеклянную). Вследствие отсутствия катализирующего стеклом окисления граничащего с ним слоя ПЭ появляется индукционный период на кинетической кривой адгезионной прочности (рис. 4, кривые 1, 2, 5), практически совпадающий с индукционным периодом окисления стабилизированного покрытия (рис. 4, кривые 3, 4). Стабилизированные покрытия на стали, адгезионная прочность которых обуслов-

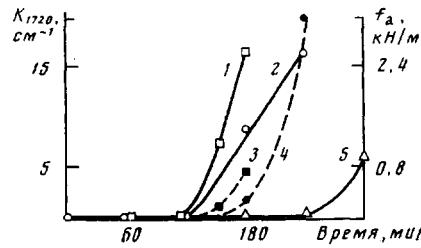


Рис. 4

#### Влияние продолжительности кипчания в воде $t$ на относительное изменение адгезионной прочности $f/f_0$ покрытий

$t$ , мин	$f/f_0$ для образцов			$t$ , мин	$f/f_0$ для образцов		
	I	II	III		I	II	III
0	1,0	1,0	1,0	10,0	0,05	0,45	0,39
0,5	0,71	—	—	15,0	0,02	0,23	—
1,0	0,43	—	—	20,0	—	—	0,21
2,0	0,26	—	0,85	30,0	—	0,04	0,06
5,0	0,14	0,88	0,70	45,0	—	0,02	—

Примечание. I, II — нестабилизированные покрытия, III — стабилизированные 0,05 вес.% бисалкофена. Все образцы получены при 423 К в течение 10 (I), 180 (II) и 900 мин (III).

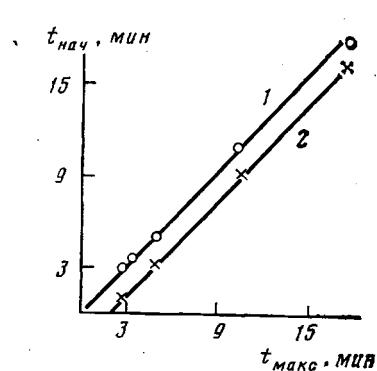


Рис. 5

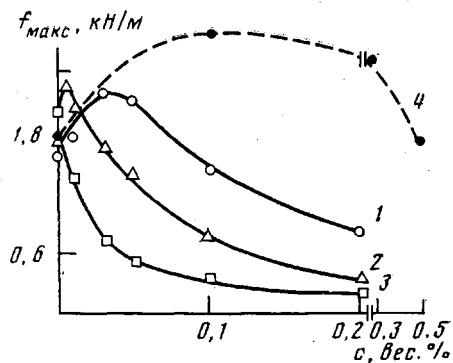


Рис. 6

Рис. 5. Связь времени начала окисления ПЭ  $t_{\text{вак}}$  при 453 К в граничащем с подложкой (1) и поверхностном (2) слоях стабилизированных покрытий толщиной 350 мкм на стали и времени достижения максимальных значений адгезионной прочности  $t_{\text{макс}}$

Рис. 6. Зависимости максимальных значений адгезионной прочности ПЭ покрытий на стали  $f_{\text{макс}}$  от концентрации  $c$  в ПЭ антиоксиданта тиоалкофена МБП (1–3) и неозона Д (4). Толщина покрытия 200 (1), 350 (2, 4) и 500 мкм (3)

лена катализитическим окислением граничащего с подложкой слоя на стадии индукционного периода окисления поверхностного слоя, обладают повышенной водостойкостью (таблица), что связано, по нашему мнению, с отсутствием или незначительным содержанием низкомолекулярных продуктов окисления в зоне адгезионного контакта.

Следует отметить, что расход антиоксиданта в граничащем с подложкой слое покрытия на стали толщиной 10–15 мкм ниже, несмотря на то, что скорость окисления выше, чем в таком же по толщине поверхностном слое. Это связано с тем, что расход антиоксиданта, обусловленный катализируемым подложкой окислением ПЭ происходит в значительно более тонком слое (например, <1 мкм), а испарение антиоксиданта из покрытия и его расход в реакциях подавления некатализируемого окисления создают градиент концентрации антиоксиданта в направлении от поверхности покрытия к подложке. В результате этого усредненная концентрация антиоксиданта в поверхностном слое оказывается меньше, чем в граничащем с подложкой.

Спад адгезионной прочности как нестабилизированных (рис. 2, кривые 1–3), так и стабилизированных (рис. 1, кривые 7, 10, 11; рис. 5) покрытий, кинетические зависимости адгезионной прочности которых описываются кривой с максимумом, связан в основном с низкомолекулярными продуктами некатализируемого подложкой окисления ПЭ (автоокисление поверхностного слоя). Это характерно также для спада адгезионной прочности в области второго максимума на кинетических кривых, описываемых кривой с двумя максимумами (рис. 1, кривые 1, 4, 5 [8]). Поэтому вполне естественно, что существенное замедление окисления поверхностного слоя при введении в ПЭ 0,1 и 0,25 вес.% ацетонамила увеличивает максимально достигаемые значения адгезионной прочности покрытий (рис. 1, кривые 1, 7; рис. 2, кривая 1).

Однако введение большого количества или более сильного антиоксиданта, а также снижение  $T$  стабилизированного покрытия может настолько замедлять окисление граничащего с подложкой слоя, что на кинетической кривой адгезионной прочности появляется индукционный период (рис. 2, кривая 7; рис. 3, кривые 3, 11). Снижение максимально достижимых при этом значений адгезионной прочности (рис. 2, кривая 7) связано, по нашему мнению, с тем, что уменьшается промежуток времени между началом катализируемого подложкой окисления ПЭ и началом автоокисления поверхностного слоя (рис. 1, кривые 4 и 5; рис. 2, кривые 7–10) (при введении небольшого количества антиоксиданта он увеличивается и соответственно увеличиваются максимально достижимые значения адгезионной прочности). Следует учитывать также и скорость

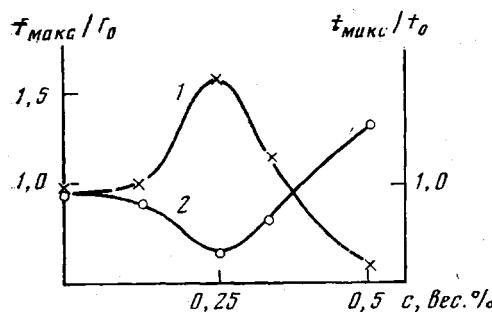


Рис. 7

Рис. 7. Влияние концентрации с тиоалкофеном МБП в растворе, которым обрабатывалась поверхность стали перед нанесением покрытия, на изменение максимальных значений адгезионной прочности  $f_{\max}/f_0$  (1) и время их достижения  $t_{\max}/t_0$  (2). Толщина покрытия 350 мкм, 453 К

Рис. 8. Зависимости адгезионной прочности  $f_a$  (1–4) и оптической плотности полосы поглощения оксида меди  $D_{640}$  (5) от толщины  $l$  стабилизированных 0,05 вес.% бис-алкофена (1, 2), 0,1 вес.% ацетонамила (3) и 0,2 вес.% тиоалкофена МБП (4, 5) ПЭ покрытий, термообработанных при 423 К в течение 15 ч на стали (1, 2), 45 мин на меди (5), а также при 453 К в течение 30 мин на стали (3) и 120 мин на алюминии (4); 1 –  $f_a$  ПЭ покрытий толщиной 1200 мкм на стали после удаления поверхностного слоя толщиной 400 и 700 мкм

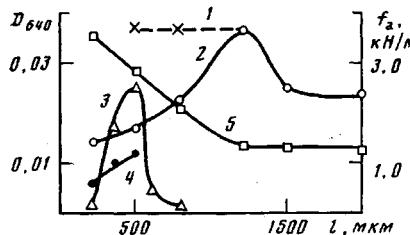


Рис. 8

катализируемого подложкой окисления полимера. Вследствие малой скорости или более позднего начала катализируемого подложкой окисления покрытия при введении в полимер большого количества антиоксиданта создаются условия, при которых низкомолекулярные продукты окисления появляются в зоне адгезионного контакта и начинают снижать адгезионную прочность тогда, когда она еще не достигла в процессе окисления значительной величины. В итоге зависимости максимально достигаемых значений адгезионной прочности от толщины стабилизированных покрытий, а также от концентрации антиоксиданта в них описываются кривыми экстремального типа (рис. 6).

Модифицирование подложки раствором антиоксиданта приводит к аналогичному результату (рис. 7), что связано, по-видимому, с его хорошей растворимостью в расплаве ПЭ. Так, при 453 К тиоалкофен МБП, введенный в поверхностный слой толщиной 50 мкм, равномерно распределяется по всей толщине покрытия (350 мкм) за  $\sim 2$  мин.

Для стабилизированных покрытий толщиной  $> 100$  мкм на стадии индукционного периода окисления поверхностного слоя катализическое окисление граничащего с подложкой слоя, вероятно, также протекает в диффузионном режиме, поскольку адгезионная прочность этих покрытий существенно зависит от их толщины (рис. 8, кривые 2 и 3). Кроме того, степень окисления металла под стабилизированным покрытием уменьшается при увеличении толщины покрытия. Это хорошо заметно для легко окисляющихся металлов, например меди (рис. 8, кривая 5). Отметим, что при введении антиоксиданта в покрытие на катализически активной медной подложке также наблюдается изменение баланса скоростей окисления поверхностного и граничащего с подложкой слоев ПЭ, увеличение адгезионной прочности покрытия для небольших концентраций антиоксиданта. Заслуживает внимания то обстоятельство, что как характер зависимости адгезионной прочности от толщины покрытия, так и критические значения толщины, при которых реализуются максимумы адгезионной прочности для различных  $T$ , примерно одинаковы у стабилизированных (рис. 8, кривые 2 и 3) и нестабилизированных [8, 9, 11] покрытий независимо от природы подложки. По нашему мнению, это связано с тем, что проникновению кислорода в граничащий с подложкой слой покрытия препятствует встречная диффузия низкомолекулярных веществ, испаряющихся из покрытия (низкомолекулярных гомологов антиоксидантов, продуктов окислительной деструкции макромолекул и т. д.).

При анализе влияния на адгезионную прочность стабилизованных покрытий выявляется парадоксальное обстоятельство — рост адгезионной прочности при увеличении толщины покрытия на стадии индукционного периода окисления поверхностного слоя (рис. 3, кривая 10; рис. 8, кривая 2). Отметим, что это увеличение адгезионной прочности не связано с изменением механических свойств покрытий, так как удаление верхнего слоя полученных покрытий не изменяет адгезионную прочность (рис. 8, кривая 1). Во-первых, рост адгезионной прочности может быть связан с изменением соотношения процессов деструкции — структурирование макромолекул, которое зависит, как известно, от концентрации кислорода в полимере: при избытке кислорода преобладает деструкция, а при недостатке —шивка макромолекул [12]. Не исключено, что рост адгезионной прочности соединений нестабилизированного ПЭ со сталью при увеличении степени разряжения воздуха в процессе их формирования (в области среднего вакуума) [3] обусловлен этой же причиной. Во-вторых, рост адгезионной прочности при увеличении толщины покрытия может быть связан с диффузионным разделением воздуха на кислород и азот. Так как коэффициент диффузии кислорода больше коэффициента диффузии азота [13], то чем толще покрытие, тем больше будет относительное содержание кислорода в воздухе, пронифунировавшем в граничащий с подложкой слой. Вследствие этого может увеличиваться активность кислорода, участвующего в реакциях гетерогенного катализа.

Таким образом, полученные и литературные [1—5] данные показывают, что характер влияния антиоксиданта на адгезионную прочность ПЭ покрытий зависит от ряда факторов: природы и концентрации антиоксиданта, толщины покрытия, каталитической активности подложки, температуры и продолжительности окисления, наличия в полимере наполнителей, типа адгезионного соединения, среды формирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 5, с. 1148.
  2. Авотиньш Я. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1977. 19 с.
  3. Коварская Л. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974. 20 с.
  4. Egorenkov N. I., Lin D. G., Belyi V. A. J. of Adhesion, 1976, v. 7, № 7, p. 269.
  5. Belyi V. A., Egorenkov N. I., Kusavkov A. I. Polymer Science and Technology. N. Y.: Plenum Publishing Corp. B, 1980, v. 12, p. 539.
  6. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 518.
  7. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Кузавков А. И. Докл. АН БССР, 1976, т. 20, № 5, с. 417.
  8. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. Композицион. полимер. материалы, 1984, № 22, с. 53.
  9. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2475.
  10. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 6.
  11. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2498.
  12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
  13. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
- Гомельский государственный  
университет
- Поступила в редакцию  
10.XI.1984

#### THERMAL OXIDATION AND ADHESION TO STEEL OF STABILIZED POLYETHYLENE COATINGS

Yegorenkov N. I., Kuzavkov A. I., Doktorova V. A.

Summary

The influence of the nature and concentration of antioxidants on oxidation at 423-453 K in air and adhesional strength of PE coatings having the 200-500 mcm thickness on steel has been studied. The ratio of rates of oxidation reactions in the surface layer and in the layer close to the carrier and the antioxidant effect on adhesional strength are shown to depend on the catalytic activity of the carrier, nature and concentration of an antioxidant in the polymer, thickness of the coating and duration of oxidation. An increase of adhesional strength of stabilized coatings during induction time of oxidation of their surface layer is related with oxidation of the boundary layer catalyzed by the carrier.