

Я. Я. АВОТИНЬШ
Рижский технический университет

ПРИНЦИПЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Основной задачей улучшения качества полиолефиновых защитных покрытий является обеспечение прочного и долговечного их сцепления с металлами.

В многих работах, обобщенных в [1], показано, что высокая прочность адгезионных соединений полиолефинов с металлами может быть достигнута в результате направленного регулирования кинетики контактных термоокислительных превращений полиолефинового адгезива. Однако при эксплуатации адгезионных соединений в условиях контакта с жидкими средами наблюдается снижение значений их прочности. Особенно чувствительны соединения полиолефинов с металлами к воздействию воды; часто снижение прочности адгезионных соединений завершается саморазрушением адгезионной системы. Снижение прочности адгезионных соединений полиолефин—металл при воздействии жидкой низкомолекулярной среды может происходить в результате нарушения межфазных связей [2, 3] (десорбционное замещение, гидролиз, электролитическая диссоциация и др.), сорбционного разупрочнения граничного слоя и всего объема адгезива [4], снижения прочности граничных зон металла за счет коррозии [5]. Совершенно очевидно, что значимость каждого из названных факторов, вызывающих снижение прочности адгезионных соединений, должна определяться как характеристиками адгезионного соединения, так и природой жидкой среды.

В зависимости от типа адгезионных соединений и природы жидкой среды кинетические зависимости адгезионной прочности $A(t)$ могут иметь различный характер [5, 6] (рис. 1). При открытом доступе среды к межфазной поверхности зависимость $A(t)$ характеризуется убыванием скорости снижения сопротивления расслаиванию $A = dA/dt$; при этом начальная

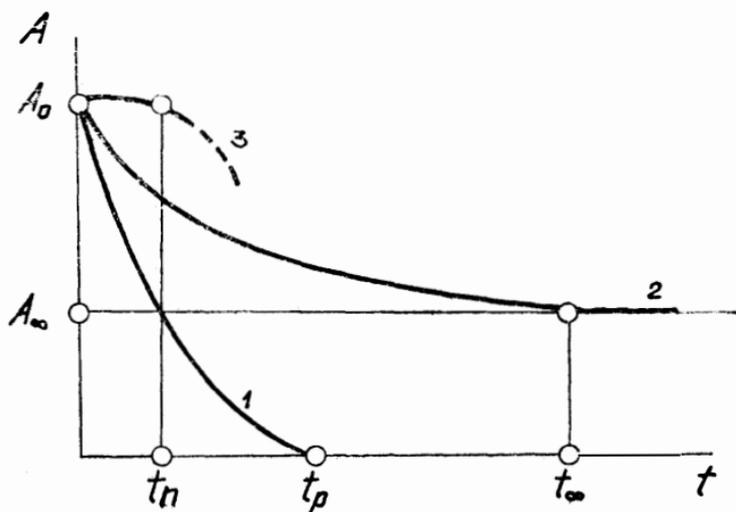


Рис. 1. Типичный вид функций $A(t)$ в зависимости от характера доступа и природы жидкой среды.

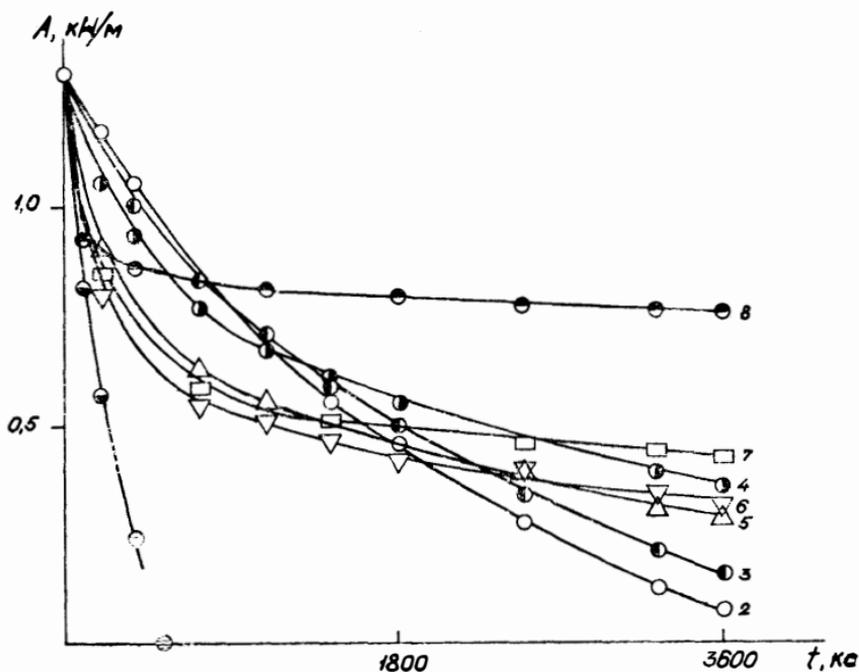


Рис. 2. Зависимости $A(t)$ для адгезионных соединений полиэтилен—сталь в различных средах:

1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — пропанол; 5 — бутанол;
6 — гексанол; 7 — октанол; 8 — гексан.

скорость A при $t \rightarrow 0$ становится объективной характеристикой стойкости адгезионных соединений (рис. 1, кривые 1, 2). В случае неполярных сред, вызывающих снижение когезионных свойств слоя адгезива [7], характерно установление определенных, не меняющихся со временем, равновесных значений адгезионной прочности A_∞ ; можно определить время выдержки t_∞ , необходимое для установления величины A_∞ (рис. 1, кривая 2). При воздействии сильно полярной среды (вода), вызывающей разрушение адгезионного соединения по межфазной поверхности [6, 7], значения адгезионной прочности снижаются до нуля при времени выдержки в среде t_p (рис. 1, кривая 1).

Если среда поступает исключительно только через слой адгезива, кривые $A(t)$ могут иметь начальный отрезок времени выдержки t_n , в течение которого среда успевает достигнуть граничного слоя и межфазной поверхности; как правило, в пределах значения t_n величина A практически не изменяется (рис. 1, кривая 3).

На рис. 2 представлены зависимости $A(t)$ для адгезионных соединений полиэтилен—сталь, полученных методом термического контактирования электрохимически обезжиренной стальной фольги (толщина 70 мкм) с полиэтиленовым адгезивом (толщина 300 мкм) при температуре 160 °С в течение 5 мин, экспонированных в ряду жидкостей гексан—алифатические спирты с уменьшающейся длиной углеводородного радикала — вода. В названном ряду наблюдается уменьшение доли разупрочняющего действия жидкой среды на слой адгезива за счет роста доли эффекта ослабления межфазного взаимодействия [8]. Сопоставление кинетики изменения адгезионной прочности с изменением деформационно-прочностных характеристик слоя адгезива, а также со значениями коэффициентов диффузии, сорбции и проницаемости [8] позволяет сделать вывод, что снижение прочности адгезионных соединений обусловлено одновременным действием двух факторов: снижением когезионной прочности граничного слоя полимерного адгезива и ослаблением межфазного взаимодействия. Увеличение полярности среды приводит к увеличению вклада последнего процесса, которое сопровождается наступлением межфазного разрушения адгезионных соединений.

Очевидно, что высокая стабильность адгезионных соединений полиолефин—металл может быть обеспечена только в случае достаточно высоких прочностных характеристик гра-

ничного слоя адгезива и одновременно сильного межфазного взаимодействия. При формировании адгезионных соединений в условиях контактного термоокисления это может достигаться при условии высокого выхода присоединения кислорода и высокого отношения процессов окислительного сшивания и деструкции [9]. Процессам усиления прочностных характеристик граничного слоя адгезива способствует отвод низкомолекулярных продуктов контактного термоокисления из зоны контакта полимера с металлом (введение сорбционноактивных наполнителей) [10]. Наибольшего эффекта упрочнения межфазных связей удастся достигнуть при осуществлении термического адгезионного контактирования в присутствии введенных в адгезив низкомолекулярных добавок, способных одновременно прочно (особенно с образованием химических связей) закрепляться на поверхности металла и химически связываться с макроцепями полимера. Наиболее часто в качестве таких добавок используют изоцианаты [11, 12] и соединения, содержащие эпоксидные группы [13]. Эффективность их применения обычно определяется технологической совместимостью добавок с полимером и способностью химически связываться с макромолекулами полимера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Калнинь М. М. Управление процессом контактного термоокисления при адгезионном взаимодействии полиолефинов со сталью // Модификация полимерных материалов: Сб. науч. тр. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1988. — С. 5—11.
2. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. — М.: Химия, 1981. — 272 с.
3. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий. — М.: Химия, 1977. — 352 с.
4. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. — Киев: Наук. думка, 1975. — 206 с.
5. Муров В. А., Шевченко А. А. Прогнозирование работоспособности полимерных материалов и покрытий в агрессивных средах // Коррозия и защита от коррозии. — М., 1985. — Вып. II. — С. 103—173. — (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР).
6. Влияние воды на адгезионную прочность соединений полиолефин—сталь / А. В. Юртаева, Я. Я. Авотиньш, И. Б. Липска, М. М. Калнинь // Модификация полимерных материалов: Сб. науч. тр. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1983. — С. 53—59.
7. Авотиньш Я. Я., Вятере Э. Ф., Калнинь М. М. Изменение прочности адгезионных соединений полиолефин—металл в результате диффузии жидких сред различной природы // Диффузионные явления в полимерах. — Черноголовка, 1985. — С. 89—90.

8. Калнинь М. М., Авотиньш Я. Я. Разрушение адгезион-соединений полиолефин—металл в металлополимерных композитах при воздействии жидких сред // Механика композит. материалов. — 1989. — № 6. — С. 1031—1036.

9. Влияние степени термоокисления полиэтилена на водостойкость соединений ПЭ — сталь / Я. Я. Авотиньш, А. В. Юртаева, М. М. Калнинь, И. И. Яунроманс // Модификация полимерных материалов: Сб. науч. тр. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1986. — С. 39—46.

10. Наполненные полиэтиленовые защитные покрытия с повышенной водостойкостью / Я. Я. Авотиньш, А. В. Лаздиня, А. В. Янсон, В. Д. Румянцев // Массообмен в химической технологии. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1988. — С. 48—54.

11. Юртаева А. В., Каган И. Я., Авотиньш Я. Я. Изучение влияния изоцианата на адгезионную прочность и водостойкость соединений полиэтилен—сталь // Модификация полимерных материалов: Сб. науч. тр. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1984. — С. 37—43.

12. Авотиньш Я. Я., Юртаева А. В. Исследование процесса взаимодействия полиэтилена с полиизоцианатом в условиях термоокисления // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1987. — № 1. — С. 56—61.

13. Храпова Е. Н., Лаздиня А. В., Авотиньш Я. Я. Исследование прочности и водостойкости соединений ПЭ—ЭС—сталь // Модификация полимерных материалов: Сб. науч. тр. — Рига: Риж. политехн. ин-т, 1987. — С. 14—22.