

АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ОБЛУЧЕННОГО НА ВОЗДУХЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2003 г. В. В. Смирнов, В. Н. Адериха, Ю. М. Плескачевский, С. А. Хахуда,
В. М. Макаренко, Л. О. Кашлач, А. В. Макаренко, В. М. Станкевич

Институт механики металлокомпозитных систем им. В.А. Белого

Национальной академии наук Беларусь

246050, Гомель, ул. Кирова, 32а

E-mail: mpri@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.95 г.

Изучены особенности формирования адгезионного соединения облученного на воздухе блочного полиэтилена низкой плотности. Показано, что содержание гель-фракции по глубине поверхностного слоя является индикатором соотношения вкладов деструкции и структурирования в структуру материала на заданной глубине и позволяет оценить минимальную его глубину, ниже которой полимер имеет достаточную прочность, необходимую для формирования адгезионного соединения.

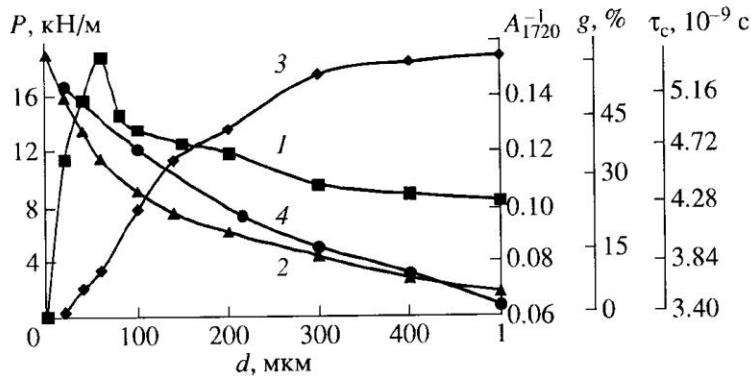
Облучение полиэтилена низкой плотности γ -излучением в кислородсодержащей среде сопровождается радиационно-инициируемыми процессами окисления и деструкции [1, 2]. При этом на поверхности изделий формируются граничные слои с явно выраженным градиентом физико-механических и физико-химических свойств [3–5]. Эксплуатация таких изделий связана с рядом особенностей. Для пленочных материалов из-за деструкции поверхностных слоев уменьшается эффективное сечение и, в значительной степени, снижаются прочностные показатели [6]. Для блочного полиэтилена наличие поверхностных деструктированных слоев с градиентом свойств является принципиальным моментом при создании адгезионных соединений и фрикционных материалов. При этом параметры прочности определяются дозой и средой облучения. Так, при фрикционном взаимодействии полиэтилена с металлическим контроллером параметры массового износа за первый час трения и скорость изнашивания в стационарном режиме достигают минимальных значений при дозе 1.0 МГр. Показано, что на стадии приработки деструктированные слои интенсивно истираются и по достижении сшитых областей на глубине ~70–110 мкм стабилизируется скорость изнашивания [7]. Тем не менее, основываясь на результатах [8], можно предполагать, что радиационно-инициированное окисление затрагивает более глубинные слои полимера.

Принимая во внимание имеющиеся данные, следует предположить, что при создании адгезионных соединений на основе облученных на воздухе полимеров необходимо учитывать градиент

концентрации полярных групп и распределение геля в поверхностном слое сшитого полимера. Необходимость создания и применения на практике адгезионных соединений, использующих радиационно-модифицированные материалы, предопределяет настоящее исследование.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали полиэтилен низкой плотности (ГОСТ 16338–85). Образцы в виде брусков сечением 10 × 10 мм² получали литьем под давлением. Облучение проводили на радиационно-химической установке РХМ- γ -20 дозой 0.2 МГр на воздухе с последующей термообработкой образцов при температуре 423 К в течении 1 ч. Изменение адгезионной способности облученного ПЭ по глубине поверхностного слоя образцов исследовали послойным удалением материала с измерением толщины удаленного поверхностного слоя и последующим формированием адгезионного соединения. Адгезионное соединение получали после предварительного нагрева контактным нагревателем образцов до 453 К с последующим формированием контакта при давлении 0.1 МПа. Наличие кислородсодержащих групп в граничных слоях образцов исследовали на ИК-спектрометре UR-20. Содержание в граничных слоях нерастворимой фракции определяли методом экстракции материала удаленных слоев ксилом в течение 40 ч. Кинетические параметры макромолекул оценивали по спектрам ЭПР стабильного иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксил (ТЕМПО), введенного в исследуемый материал



Изменение прочности адгезионного соединения (P) полиэтилен-полиэтилен (1), оптического поглощения (A) полосы 1720 см^{-1} (2), процентного содержания гель-фракции (g) (3) и времени корреляции (τ_c) вращения парамагнитного зонда (4) по глубине блочного образца ПЭВП, облученного на воздухе дозой 0.2 МГр.

из газовой фазы при 323 К в течение 10.8 кс. Время корреляции вращения парамагнитного зонда рассчитывали по методике, изложенной в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке показана зависимость прочности адгезионного соединения полимерных образцов от толщины удаленного граничного слоя. Изменения исследуемого показателя носят экстремальный характер с достижением максимальных значений при глубине ~ 60 –70 мкм. Прочность адгезионного соединения на восходящей ветви зависимости увеличивается на 20 кН/м с последующим плавным снижением в 1.4–1.6 раза и стабилизацией на глубине ≥ 400 мкм. Полученная зависимость является следствием изменений структуры и свойств граничного слоя в процессе облучения в кислородсодержащей среде, которые можно характеризовать содержанием гель-фракции, оптическим поглощением кислородсодержащих групп и сегментальной подвижностью макромолекул, которая обратно пропорциональна измеряемому времени корреляции вращения стабильного иминоксильного радикала. Так, в наружных поверхностных слоях восходящей ветви зависимости адгезионной прочности соответствует максимальное содержание карбоксильных групп и практическое отсутствие гель-фракций, наибольшие значения времени корреляции. Таким образом, поверхностный слой обогащен полярными кислородсодержащими группами, что свидетельствует о глубокой деструкции полимера и превалирующем влиянии концентрации полярных групп на сегментальную подвижность макромолекул. Максимальные значения прочности адгезионного соединения достигаются при концентрации полярных групп, соответствующей оптическому поглощению полосы $1720 \text{ см}^{-1} A = 0.12$ в ИК-спектре облученного полиэтилена и содержании геля 12%. Стабильные показатели прочности адгезионного соединения

достигаются в глубинных слоях образца, характеризующимися сравнительно низким содержанием кислородсодержащих групп. Значения сегментальной подвижности макромолекул и количества гель-фракции при этом характерны для ПЭ, облученного дозой 0.2 МГр в инертной среде. Таким образом, стабильные значения адгезионной прочности достигаются в слоях, которые в меньшей степени подвержены действию кислорода воздуха, при значениях прочности адгезионного соединения ниже максимального. Приведенные на рисунке зависимости характеризуют распределение кислорода и геля в объеме образца и свидетельствуют о непрерывном изменении показателей по глубине переходного слоя.

Исследование типа разрушения склеек показало, что на восходящей ветви кривой для облученного полиэтилена наблюдается переход от адгезионного типа разрушения к когезионному [10]. Когезионное разрушение реализуется для соединений, соответствующих максимуму адгезии. Низкие значения адгезионной прочности на начальном участке зависимости очевидно определяются высоким содержанием низкомолекулярных продуктов радиолиза в сочетании с низкой прочностью глубоко деструктированных слоев полимера. Их удаление приводит к стремительному росту значений адгезионной прочности, достигающей максимальных значений на глубине ~ 50 мкм. Вклад процессов деструкции в строение этого слоя еще достаточно велик (содержание сшитого полимера составляет $\sim 10\%$), что обуславливает его невысокую прочность и приводит к когезионному типу разрушения. По мере дальнейшего увеличения толщины удаленного поверхностного слоя прочность адгезионного соединения снижается (рисунок), и характер разрушения меняется на адгезионный, что обусловлено параллельным снижением концентрации кислородсодержащих групп и ростом когезионной прочности. При этом ход зависимостей адгезионной прочности на ее спада-

ющей ветви и оптического поглощения полосы 1720 cm^{-1} практически полностью совпадает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы, протекающие в поверхностном слое полиэтилена при облучении на воздухе, оказывают противоположное влияние на его адгезионную способность. Так, снижение концентрации полярных групп по мере перехода в глубинные слои материала ослабляет адгезионную способность облученного полиэтилена. Напротив, ослабление вклада процессов деструкции по мере удаления от поверхности упрочняет слои, участвующие в формировании адгезионного контакта, что увеличивает прочность адгезионного соединения при прочих равных условиях. Результирующей указанных процессов является наблюдаемая зависимость прочности адгезионного соединения облученного полиэтилена, которая имеет экстремальный характер. Содержание гель-фракции по глубине поверхностного слоя является индикатором соотношения вкладов деструкции и структурирования в структуру материала на заданной глубине и позволяет оценить минимальную его глубину, ниже которой полимер имеет достаточную прочность, необходимую для формирования адгезионного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плескачевский Ю.М., Смирнов В.В., Макаренко В.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов / Минск: Навука і тэхніка, 1991. С. 191.
2. Далинкевич А.А., Кирюшин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников Ю.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
3. Giberson R.C. // J. Polym. Sci. 1964. V. 2. № 11. P. 742.
4. Giberson R.C. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 2. P. 247.
5. Плескачевский Ю.М., Качалова Т.М., Селькин В.П., Макаренко В.М. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 3. С. 235.
6. Смирнов В.В., Дубова Е.Б. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 433.
7. Смирнов В.В. // Трение и износ. 1986. Т. 7. № 4. С. 729.
8. Плескачевский Ю.М., Смирнов В.В., Копылов С.В., Дубова Е.Б. // Трение и износ. 1981. Т. 2. № 6. С. 1034.
9. Кузнецов А.Н. Метод спирального зонда (основы и применение). М.: Наука, 1976. С. 210.
10. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. Минск: Навука і тэхніка, 1971. С. 288.