

## **Адгезионные свойства алюминий-содержащих полимерных композитов, полученных методом механо-химической модификации**

**Х. В. Аллахвердиева**

Рассмотрено влияние содержания мелкодисперсного алюминия и компатибилизатора на сопротивление отслаиванию алюминиевой фольги от поверхности композита на основе полиэтилена низкой плотности и полиэтилена высокой плотности. Для улучшения совместимости наполнителя с полимерной матрицей использовали компатибилизатор, представляющий собой привитые сополимеры полиэтилена различных марок с метакриловой кислотой и малеиновым ангидридом. В качестве субстрата применяли медную и алюминиевую фольгу. Показано, что введение компатибилизатора в состав наполненных алюминием композитов способствует улучшению их сопротивления отслаиванию. Найдено, что, если в качестве адгезива использовать непосредственно компатибилизатор, наполненный алюминием, то сопротивление отслаиванию медной и алюминиевой фольги существенно увеличивается. Самыми высокими значениями сопротивления отслаиванию обладают привитые сополимеры полиэтилена с малеиновым ангидридом. Исследовано влияние температуры прессования на тип адгезионного разрушения. Показано, что с увеличением температуры прессования наблюдается смешанный тип адгезионного разрушения. Экспериментально доказано, что в процентном отношении когезионный тип разрушения преобладает в композитах, где в качестве полимерной матрицы использованы привитые сополимеры. Установлено, что 100 %-й когезионный тип разрушения наблюдается у фольгированных композитов, прессованных при температуре 190 °С, где в качестве адгезива взят привитой сополимер полиэтилена с метакриловой кислотой или малеиновым ангидридом.

**Ключевые слова:** адгезия, сопротивление отслаиванию, когезия, полимерная матрица, алюминий, рифленая поверхность, фольга, композит, адгезив, субстрат, привитой сополимер, расплав, малеиновый ангидрид, метакриловая кислота.

**DOI: 10.30791/1028-978X-2021-10-27-36**

### **Введение**

Для расширения областей практического использования выпускаемых промышленностью полиолефинов предпринимаются различные методы физической и химической модификации их структуры [1 – 3]. Использование метода механо-химической модификации полиолефинов позволяет получить целый набор базовых полимерных композитов с различным сочетанием полезных свойств [4 – 7]. Одним из таких целевых направлений модификации является получение металлополимерных композитов, обладающих электропроводящими и полупроводниковыми свойствами [8 – 10]. Принимая во внимание, что эти материалы ис-

пользуют в виде покрытий, как правило, на поверхности металлов, представлялось интересным подробно изучить их адгезионные характеристики на металлических подложках. Чтобы разработанный материал обладал одновременно хорошими электрофизическими и адгезионными свойствами возникла необходимость увеличения полярности матрицы путем введения компатибилизаторов, что положительно сказывалось бы не только на улучшении адгезионных, но и электропроводящих свойств.

Цель данной работы — исследование влияния содержания наполнителя и функционализированных полимеров на адгезионные особенности системы адгезив – субстрат.

## Экспериментальная часть

В качестве полимерной основы использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), которые имели следующие свойства. ПЭНП: разрушающее напряжение — 13,1 МПа, модуль упругости на изгиб — 196 МПа, показатель текучести расплава (ПТР) — 1,4 г/10 мин, плотность — 927 кг/м<sup>3</sup>, относительное удлинение — 720 %, теплостойкость по Вика — 95 °С, температура плавления — 107 °С, степень кристалличности — 58 %; ПЭВП: разрушающее напряжение — 31,3 МПа, модуль упругости при изгибе — 753 МПа, относительное удлинение — 435 %, плотность — 946 кг/м<sup>3</sup>, ПТР — 5,6 г/10 мин, теплостойкость — 119 °С, температура плавления — 131 °С, степень кристалличности — 80 %.

Компатибилизатор — графтсополимер ПЭНП и ПЭВП с привитыми звеньями метакриловой кислоты (МАК) или малеинового ангидрида (МА). Компатибилизатор получали в процессе реакционной экструзии исходного ПЭНП и ПЭВП в присутствии МАК или МА. В результате механо-химического синтеза были получены привитые сополимеры ПЭНП и ПЭВП с вышеуказанными мономерами.

Первый тип компатибилизатора представляет собой сополимер полиэтилена с различным содержанием привитого МАК:  $K_1$  — ПЭНП + 7,0 масс. % МАК,  $K_1^1$  — ПЭНП + 20 масс. % МАК,  $K_2$  — ПЭВП + 7,0 масс. % МАК,  $K_2^1$  — ПЭВП + 20 масс. % МАК.

Второй тип компатибилизатора — это привитой сополимер ПЭНП и ПЭВП с малеиновым ангидридом (МА):  $K_3$  — ПЭНП + (5 – 7 масс. %) МА,  $K_3^1$  — ПЭВП + (5 – 7 масс. %) МА.

В качестве наполнителя полиэтилена использовали алюминиевую пудру с размером частиц 1,0 – 2,0 мкм. Количество алюминия в составе ПЭВП и ПЭНП варьировали: 2,0, 5,0, 10, 20, 30, 40, 50 масс. %.

Для получения композитов смешение компонентов осуществляли на горячих вальцах при температуре 170 – 180 °С путем введения алюминия и компатибилизатора в расплав ПЭНП и ПЭВП в течение 8 – 10 минут. Полученный композит подвергали прессованию при температуре 140 – 190 °С в зависимости от типа исходной полимерной матрицы. В процессе прессования использовали медную и алюминиевую фольгу с рифленой поверхностью с одной стороны, что позволяло получить фольгированный композит толщиной 1,6 мм.

Функционализацию исходных ПЭНП и ПЭВП проводили двумя методами:

— механическим введением 2,0 масс. % компатибилизатора ( $K_1$ ,  $K_2$ ) в состав композита ПЭНП + Al ( $K_1^1$ ,  $K_2^1$ ) и в композит ПЭВП + Al в расплаве;

— введением частиц алюминия непосредственно в компатибилизатор ( $K_1$ ,  $K_1^1$ ,  $K_2$ ,  $K_2^1$ ,  $K_3$ ,  $K_3^1$ ), используемых в качестве исходной полимерной матрицы.

Показатель текучести расплава определяли прибором ИИРТ-10 при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг.

Сопротивление отслаиванию определяли в соответствии с ГОСТ Р 57832-2017 методом плавающего ролика. При исследовании сопротивления отслаиванию (А) фольгированного композита толщиной 1,6 мм использовали разрывную машину, предназначенную для испытания пластмасс на прочность при растяжении. Приспособление для испытания устанавливали в нижнем зажиме испытательной машины, свободный конец фольги закрепляли в верхнем зажиме. В процессе перемещения подвижной траверсы фольгу вытягивали с поверхности полимерной пластинки с постоянной скоростью 100 мм/мин. Нагрузку фиксировали на участке образца длиной не менее 115 мм.

## Результаты и их обсуждение

Введение полярных групп в состав исходной полимерной матрицы на основе ПЭНП и ПЭВП необходимо для повышения полярности полимерной матрицы и, как следствие, смачиваемости и совместимости полимера с поверхностью алюминиевого наполнителя и металлического субстрата. В данном случае в качестве субстрата использовали медную и алюминиевую фольгу с рифленой поверхностью. Рифление поверхности субстрата способствует улучшению микрореологических процессов диффузии полимерного композита в развитую поверхность металлической фольги и повышению адгезионной прочности в системе адгезив – субстрат [11].

Для получения более четкого представления о процессах, протекающих на границе раздела фаз адгезив – субстрат, требовалось исследовать раздельное влияние концентрации алюминия, а также типа компатибилизатора на величину сопротивления отслаиванию металлической фольги от поверхности композита. В качестве компатибилизатора использовали графтсополимер ПЭНП и ПЭВП с МАК и МА. Различие в структуре рассматриваемых компатибилизаторов заключается в том, что привитые сополимеры ПЭНП + МАК характеризуются длинными привитыми цепями, состоящими

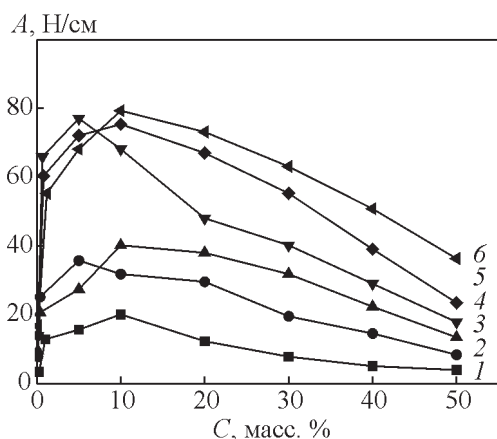


Рис. 1. Влияние концентрации частиц Al на сопротивление отслаиванию ( $A$ ) медной фольги от поверхности композитов на основе полимерной матрицы: 1 — ПЭНП; 2 — ПЭНП модифицированных компатибилизатором  $K_2$ ; 3 — ПЭНП модифицированный компатибилизатором  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 —  $K_1$ ; 6 —  $K_3$ .

Fig. 1. Influence of the concentration of aluminum particles on the resistance to peeling of copper foil from the surface of composites based on polymer matrix: 1 — LDPE; 2 — LDPE modified with compatibilizer  $K_2$ ; 3 — LDPE modified with compatibilizer  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 —  $K_1$ ; 6 —  $K_3$ .

из множества мономерных звеньев МАК, а сополимер ПЭНП + МА — одиночными привитыми звеньями МА. Это обусловлено тем, что в отличие от МАК мономерные звенья МА не обладают способностью к полимеризации. В связи с чем, необходимо было выяснить, какой из рассматриваемых компатибилизаторов является наиболее эффективным для повышения сопротивления отслаиванию композитов.

На рис. 1 представлены кривые сопротивления отслаиванию композитов от поверхности медной фольги в зависимости от концентрации алюминия и типа компатибилизатора, отличающихся степенью прививки МАК или МА на ПЭНП. Из сопоставительного анализа кривых на рис. 1 можно заметить, что введение различных концентраций алюминия в состав ПЭНП способствует изменению сопротивления отслаиванию по определенной закономерности. Исходный ПЭНП характеризовался значением сопротивления к отслаиванию в пределах 2,0 – 3,0 Н/см.

Согласно рис. 1, кривая 1 на максимальное значение сопротивления отслаиванию (20 Н/см) наблюдается при содержании наполнителя 10 масс. % в составе композита. Следует отметить, что адгезионная прочность в межфазной области склады-

вается из двух основных факторов: способности полимерной матрицы к диффузии в развитую поверхность субстрата и полярности адгезива [12]. Чем больше текучесть расплава и полярность адгезива, тем сильнее проявляется рост адгезии в зоне контакта адгезив – субстрат. В какой-то момент этих два важных фактора могут конкурировать между собой, способствуя ухудшению сопротивления отслаиванию. Так, например, снижение величины сопротивления отслаиванию на рис. 1, кривой 1 при относительно высоких концентрациях алюминия интерпретируется возрастанием вязкости расплава и, тем самым, затруднением микрореологических процессов, протекающих на границе раздела фаз адгезив – субстрат. Было установлено, что при содержании алюминия 20 масс. % наблюдается заметное снижение ПТР композитов на основе ПЭНП от 1,4 до 0,3 г/10 мин.

Важным моментом являлось выяснение роли компатибилизатора в изменении сопротивления отслаиванию композитов ПЭНП в зависимости от содержания алюминия. Анализируя на рис. 1 кривые 2 и 3 можно заметить, что степень прививки МАК в ПЭНП оказывает определенное влияние на закономерность изменения адгезионных сил в системе адгезив – субстрат. Так, например, введение 2,0 масс. % компатибилизатора ( $K_1^1$ ) (рис. 1, кривая 2) способствует возникновению максимума адгезионной прочности композита при содержании 5,0 масс. % алюминия. У образцов, где в качестве компатибилизатора (рис. 1, кривая 3) используется привитой сополимер со степенью прививки 7,0 масс. % ( $K_1$ ) максимальное значение сопротивления отслаиванию достигается при содержании алюминия 10 масс. %. Существование такой разницы в максимумах адгезионной прочности у рассматриваемых объектов исследования можно интерпретировать различной полярностью полимерных матриц. Во всяком случае, отсутствие совместимости полярного компатибилизатора с неполярным ПЭНП вполне очевидна и, поэтому, имеет смысл интерпретировать этот факт, опираясь на особую форму перераспределения компонентов в смеси. Так, например, в процессе одновременной кристаллизации ПЭНП и свободного от привитых звеньев сегментов макромолекулы привитого сополимера, частицы наполнителя и привитые цепи в процессе роста сферолитных образований вытесняются в межсферолитное аморфное пространство [13 – 15]. В результате межсферолитное пространство представляет собой скопление частиц алюминия и полярных групп компатибилизатора на фоне “проходных” макроsegmentов ПЭНП. Именно это

пространство становится наиболее чувствительным к концентрации металла, влияющей на адгезию композитов.

Представлялось интересным рассмотреть возможность непосредственного использования компатибилизатора в качестве исходной полимерной матрицы. В литературе этому вопросу не уделено достаточного внимания, в связи с чем, считаем необходимым рассмотреть влияние типа и степени прививки полярных групп на закономерность изменения сопротивления отслаиванию композитов с различным содержанием алюминия. На рис. 1 приведены зависимости сопротивления отслаиванию медной фольги от содержания наполнителя в составе композитов. В качестве полимерной матрицы использован привитой сополимер ПЭНП-МАК со степенью прививки 20 масс. % ( $K_1^1$ ) (кривая 4) и 7,0 масс. % привитого МАК ( $K_1$ ) (кривая 5) и образца  $K_3$ , где в качестве полимерной матрицы использован привитой сополимер ПЭНП-МА с 7,0 масс. % привитого МА (кривая 6).

Из сопоставительного анализа на рис. 1 кривых 4 – 6 следует, что при использовании в качестве полимерной матрицы привитых сополимеров представляется возможным существенным образом повлиять на улучшение сопротивления отслаивания медной фольги от поверхности композита. В данном случае при использовании в качестве полимерной матрицы графтсополимера с содержанием привитого МАК ( $K_1^1$ ) 20 масс. % максимальное значение адгезионных сил сцепления на границе адгезив-субстрат достигается при содержании металлического наполнителя 5,0 масс. %. Для привитых сополимеров с содержанием МАК 7,0 масс. % ( $K_1$ ) этот эффект достигается при содержании алюминия 10 масс. % (кривая 5). При использовании в качестве полимерной основы ( $K_3$ ) максимальный эффект также наблюдается при содержании алюминия 10 масс. % (кривая 6). Как видно из рис. 1, максимальные значения сопротивления отслаиванию медной фольги наблюдаются у образцов, где в качестве адгезива используются графтсополимеры ПЭНП с различным содержанием привитого компонента.

Важным обстоятельством было выяснение влияния типа исходной полимерной матрицы на закономерность изменения адгезионных сил связи адгезив – субстрат. В данном случае в качестве исходной матрицы использовали ПЭВП, а субстрата — медную фольгу (рис. 2). Значение сопротивления отслаиванию композитов на рис. 2 несколько выше, чем в композитах, приведенных на рис. 1. Возможно, это объясняется тем, что рассматрива-

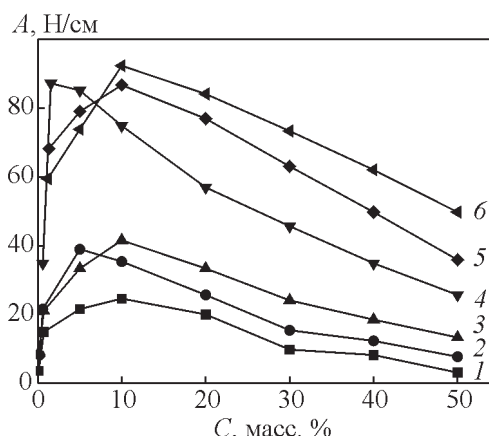


Рис. 2. Влияние концентрации частиц алюминия на сопротивление отслаиванию медной фольги от поверхности композитов на основе полимерной матрицы: 1 — ПЭВП; 2 — ПЭВП модифицированный компатибилизатором  $K_2$ ; 3 — ПЭВП модифицированный компатибилизатором  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 — полимерной матрицы  $K_1$ ; 6 — полимерной матрицы  $K_3$ .

Fig. 2. Influence of the concentration of aluminum particles on the resistance to peeling of copper foil from the surface of composites based on a polymer matrix: 1 — HDPE; 2 — HDPE modified with compatibilizer  $K_2$ ; 3 — HDPE modified with compatibilizer  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 —  $K_1$ ; 6 —  $K_3$ .

емая полимерная основа отличается сравнительно высокой степенью кристалличности, в результате которой величина сопротивления отслаиванию в образцах на основе ПЭВП несколько выше, чем у композитов на основе ПЭНП. На величину сопротивления отслаиванию существенное влияние оказывает и тип адгезионного разрушения.

Различают адгезионный, когезионный и смешанный тип разрушения при отслаивании металлической фольги от поверхности пластинки адгезива [9]. Известно, также, что наибольшая адгезионная прочность достигается при когезионном разрушении, согласно которому отслаивание медной фольги протекает или по объему адгезива или на границе адгезива с субстратом [11, 16, 17].

Из рис. 2 видно, что сравнительно высокими значениями сопротивления отслаиванию характеризуются образцы, полимерная основа которых целиком состоит из материала компатибилизатора, то есть привитого сополимера ПЭВП-МАК или ПЭВП-МА. В отличие от ПЭВП-МА сополимеры на основе ПЭВП-МАК характеризуются длинными привитыми цепями. Такое принципиальное различие в особенностях процесса привитой сополимеризации оказывает влияние и на фор-

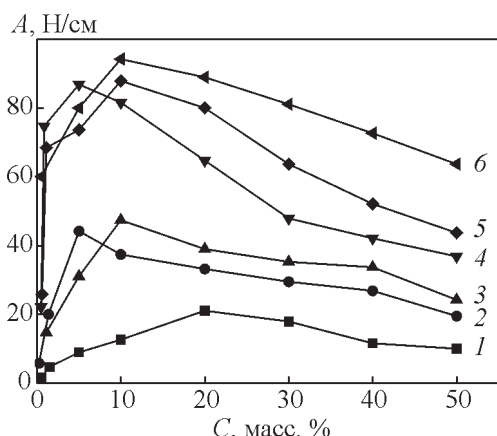


Рис. 3. Влияние концентрации частиц алюминия на сопротивление отслаиванию алюминиевой фольги от поверхности композитов на основе полимерной матрицы: 1 — ПЭНП, 2 — ПЭНП модифицированных компатибилизатором  $K_2$ ; 3 — ПЭНП модифицированный компатибилизатором  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 —  $K_1$ ; 6 —  $K_3$ .

Fig. 3. Influence of the concentration of aluminum particles on the resistance to peeling of aluminum foil from the surface of composites based on polymer matrix: 1 — LDPE, 2 — LDPE modified with compatibilizer  $K_2$ ; 3 — LDPE modified with compatibilizer  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 —  $K_1$ ; 6 —  $K_3$ .

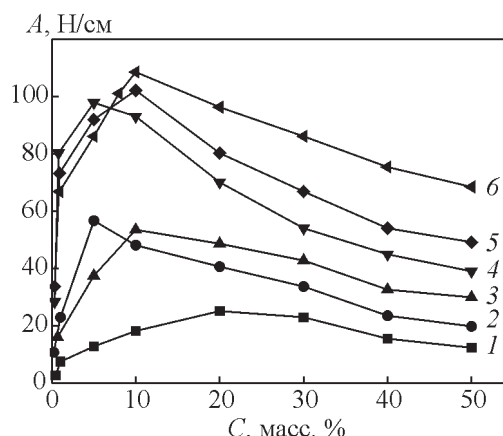


Рис. 4. Влияние концентрации частиц алюминия на сопротивление отслаиванию алюминиевой фольги от поверхности композитов на основе полимерной матрицы: 1 — ПЭВП; 2 — ПЭВП модифицированных компатибилизатором  $K_2$ ; 3 — ПЭВП модифицированный компатибилизатором  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 —  $K_1$ ; 6 —  $K_3$ .

Fig. 4. Influence of the concentration of aluminum particles on the resistance to peeling of aluminum foil from the surface of composites based on polymer matrix: 1 — HDPE; 2 — HDPE modified with compatibilizer  $K_2$ ; 3 — HDPE modified with compatibilizer  $K_1$ ; 4 —  $K_2$ ; 5 —  $K_1$ ; 6 — polymer matrix  $K_3$ .

мирование структуры макромолекулы используемых привитых сополимеров. Есть основание полагать, что это обстоятельство будет вносить определенные коррективы в механизм процесса компатибилизации металлонаполненных композитов. Сопоставляя кривые на рис. 1 и 2 можно заметить, что независимо от типа исходной полимерной матрицы самые высокие показатели по сопротивлению отслаиванию имеют образцы, где в качестве адгезива использован привитой сополимер полиэтилена с МА. С одной стороны, увеличение полярности макроцепи полиэтилена за счет одиночных звеньев МА, а с другой, относительно высокие значения ПТР композита, в совокупности способствуют эффективному протеканию микро-реологических процессов на рифленой поверхности субстрата и, как следствие, росту значения сопротивления отслаиванию медной фольги при всех концентрациях наполнителя. Одиночные привитые звенья МА способствуют сохранению гибкости макромолекулы компатибилизатора вокруг ориентационного поля частиц металла в межфазном пространстве. Действительно, ранее [18] было показано, что метод ступенчатой дилатометрии позволяет по результатам исследования ки-

нетической закономерности и механизма процесса кристаллизации наполненных полимерных систем оценить роль компатибилизатора в формировании надмолекулярной структуры композита. Согласно этим исследованиям, в процессе изотермической кристаллизации происходит формирование надмолекулярных кристаллических фаз в виде дискообразных структур, которые, по-видимому, способствуют увеличению не только разрушающего напряжения, но и когезионной прочности.

В процессе исследования адгезионной способности полимерных композитов важно было знать, как влияет тип субстрата на величину сопротивления отслаиванию. С этой целью на рис. 3 и 4 приведены зависимости сопротивления отслаиванию алюминиевой фольги от концентрации мелко-дисперсного алюминия для композитов на основе ПЭНП и ПЭВП. Сопоставляя кривые на рис. 1 и 3, а также, на рис. 2 и 4 можно заметить, что при использовании в качестве субстрата алюминиевой фольги (рис. 3 и 4) сопротивление отслаиванию заметно возрастает. Возможно, что использование алюминиевого наполнителя и алюминиевого субстрата способствует еще большей их совместности или смачиваемости. Последнее обстоятельство,

допускает возможность еще более эффективному протеканию микрореологических процессов на рифленой поверхности алюминия, сопровождающихся заметным возрастанием адгезионных сил сцепления в межфазной области. Такое возрастание сопротивления отслаиванию становится возможным в результате когезионного типа адгезионного разрушения адгезива на поверхности субстрата. Анализируя кривые на рис. 3 можно установить, что максимальное значение сопротивления отслаиванию достигается в композиции, где в качестве адгезива использованы привитые сополимеры полиэтилена низкой плотности с МАК или с МА. В

композитах на основе  $K_2$  и  $K_2^1$  максимальное значение сопротивления отслаиванию достигается при содержании алюминия 5 – 10 масс. % и составляет 85 – 87 Н/см. В образцах, полученных на основе  $K_3$  величина этого показателя при содержании алюминия 10 масс. % составляет 93 Н/см.

На рис. 4 представлены композиты на основе ПЭВП с привитыми звеньями МАК и МА. Можно отметить, что и в данном случае наиболее высокие значения сопротивления отслаиванию достигаются у композитов, где в качестве адгезива использованы привитые сополимеры  $K_2$ ,  $K_2^1$  и  $K_3$ . Наиболее высокий показатель по сопротивлению отслаиванию

Таблица 1

Влияние температурного режима прессования на тип адгезионного разрушения при оценке сопротивления отслаиванию алюминиевой фольги от поверхности наполненных алюминием композитов ПЭНП, ПЭВП и привитых сополимеров

Table 1

Influence of the temperature regime of pressing on the type of adhesion fracture in assessing the resistance to peeling of aluminum foil from the surface of aluminum-filled composites of LDPE, HDPE and graft copolymers

№	Состав адгезива, масс. %	Температура прессования, °С	Когезионное разрушение, %	Адгезионное разрушение, %
1	ПЭНП + 20 Al	140	0	100
2		180	0	100
3	ПЭНП + 20 Al + 2,0 $K_1$	140	10	90
4		180	15	85
5	ПЭНП + 5,0 Al + 2,0 $K_2$	140	10	90
6		180	25	75
7	$K_1$ + 20 Al	140	30	70
8		180	45	55
9	$K_2$ + 5,0 Al	140	35	65
10		180	50	50
11	ПЭВП + 10 Al	150	5	95
12		190	25	75
13	ПЭВП + 10 Al + 2,0 $K_1^1$	150	20	80
14		190	30	70
15	ПЭВП + 2,0 Al + 2,0 $K_2^1$	150	10	90
16		190	25	75
17	$K_1^1$ + 10 Al	150	35	65
18		190	95	5
19	$K_2^1$ + 5,0 Al	150	35	65
20		190	100	0
21	$K_3$ + 5,0 Al	150	55	45
22		190	95	5
23	$K_3^1$ + 10 Al	150	60	40
24		190	100	0

$K_1$  — ПЭНП + 7,0 масс. % МАК,  $K_1^1$  — ПЭНП + 20 масс. % МАК,  $K_2$  — ПЭВП + 7,0 масс. % МАК,  $K_2^1$  — ПЭВП + 20 масс. % МАК,  $K_3$  — ПЭНП + (5 – 7 масс. %) МА,  $K_3^1$  — ПЭВП + (5 – 7 масс. %) МА.

ванию имеют композиты, полученные на основе ПЭВП-МА — 110 Н/см при содержании алюминия 10 масс. %.

Чтобы получить наиболее полное представление о процессах, протекающих на границе раздела адгезив – субстрат рассмотрим влияние температуры прессования на тип адгезионного разрушения. В табл. 1 приведены результаты влияния температурного фактора на распределение типа адгезионного разрушения в различных металлонаполненных композитах, фольгированных алюминиевой фольгой. Можно видеть, что температура прессования и состав полимерной матрицы оказывают существенное влияние на тип адгезионного разрушения. В основном это смешанный тип разрушения — когезионный – адгезионный. В редких случаях, когда в качестве адгезива использован наполненный алюминием ПЭНП, наблюдается адгезионный тип разрушения (образец 1 и 2). В отличие от ПЭНП введение алюминия в состав ПЭВП, независимо от температуры прессования, характеризуется появлением в образцах смешанного типа адгезионного разрушения (образцы 11 – 12). Введение алюминия непосредственно в состав компатибилизаторов (образцы 7 – 10 и 17 – 24) сопровождается появлением смешанного типа адгезионного разрушения. В этих образцах, как правило, преобладает когезионный тип адгезионного разрушения в зоне контакта. При этом, во всех случаях, появление максимальной площади с когезионным типом разрушения наблюдается у фольгированных композитов, полученных в процессе прессования при 190 °С. Это объясняется тем, что при относительно высокой температуре прессования резко повышается текучесть рассматриваемых композитов, что облегчает микрореологические процессы затекания расплава в рифленую поверхность алюминиевой фольги. Только в двух фольгированных композитах (образец 20 и 24) отмечается практически 100 %-й когезионный тип адгезионного разрушения, что хорошо согласуется с данными приведенными на рис. 3 и 4.

Достижение максимальной прочности адгезионной связи металлокомпозитов с металлической поверхностью необходимо для их широкого применения в качестве полупроводников в радиоэлектронике. Кроме того, одним из значительных по объему потребителей электропроводящих композитных материалов является машиностроительная отрасль, где вопросы отвода статического электричества с различных агрегатов и конструкций являются весьма важной и приоритетной проблемой.

## Выводы

Изучено отдельное влияние типа субстрата, содержания мелкодисперсного алюминия и компатибилизаторов на сопротивление отслаиванию полимерных композитов на основе ПЭНП и ПЭВП.

Показано, что введение 2,0 масс. % компатибилизаторов (сополимеров ПЭНП и ПЭВП с привитыми звеньями метакриловой кислоты или малеинового ангидрида) в состав композита способствует существенному возрастанию сопротивления отслаиванию образцов.

Установлено, что сравнительно высокими значениями сопротивления отслаиванию обладают композиты, в которых в качестве адгезива использованы непосредственно сами компатибилизаторы.

Самые высокие показатели по сопротивлению отслаиванию имеют композиты, в которых в качестве полимерной матрицы (адгезива) применяли сополимеры ПЭНП и ПЭВП с малеиновым ангидридом.

Исследовано влияние температуры прессования и состава композита на сопротивление отслаиванию алюминиевой фольги от ее поверхности. Показано, что увеличение температуры прессования и использование в качестве адгезива наполненных алюминием привитых сополимеров ПЭНП и ПЭВП способствует появлению смешанного типа адгезионного разрушения.

## Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
2. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mamedli U.M., Arzumanova H.B. Nanostructured composites and polymer materials. International Polymer Science and Technology, 2017, vol. 44, no. 2, pp. 37 – 47.
3. Старокодомский Д.Л. Физико-механические свойства и микро наноструктура эпоксидных композитов наполненных, гипсом, мелом и цементом. Композиты и наноструктуры, 2018, т. 10, № 1, с. 39 – 51.
4. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т. Полимерные нанокompозиты. Сумгайыт: Изд-во Азери, 2020, 256 с.
5. Терехина С.М., Малышева Г.В., Ашууров Н.Р., Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокompозиты полимеры этилена, наполненные слоистыми алюмосиликатами. Ташкент: “Фан”. АН Узбекистан, 2016, 183 с.
6. Bulanov I.M., Tarasova T.V. Investigation of tribological properties of polymer composite materials based on

- bismaleimide binder. *Polymer Science D*, 2011, vol. 4 (2), pp. 136 – 137.
7. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах. *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2020, т. 63, вып. 4, с. 81 – 85, doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158.
  8. Allahverdiyeva X.V., Kakhramanov N.T., Abdullin M.I., Mustafayeva F.A. Thermomechanical properties of composites and their vulcanizates based on high density polyethylene and copper. *New Materials, Compounds and Applications*, 2020, vol. 4, no. 2, pp. 141 – 149.
  9. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974, 392 с.
  10. Аглуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель. *Материаловедение*, 2019, № 7, с. 19 – 22, doi: 10.31044/1684-579X-2019-0-7-19-22.
  11. Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Хузаханов А.Р., Старостина И.А., Стоянов О.В. Некоторые адгезионные и физико-механические свойства смесей полиэтилена с полярными сополимерами. *Клеи. Герметики. Технологии*, 2021, № 2, с. 2 – 7, doi: 10.31044/1813-7008-2021-0-2-2-7.
  12. Горенберг А.Я., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Электронно-микроскопические исследования кинетики процесса разрушения адгезионных соединений полимер-волокно. *Клеи. Герметики. Технологии*, 2021, № 2, с. 8 – 11, doi: 10.31044/1813-7008-2021-0-2-8-11.
  13. Zorin V.A., Vaurova N.I., Kosenko E.A. Detection of defects in components made of dispersion-filled polymeric materials by the method of infrared thermography. *Polymer Science D*, 2017, vol. 10(3), pp. 241 – 243.
  14. Калистратова Л.Ф., Егорова В. А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера. *Материаловедение*, 2019, № 1, с. 3 – 8.
  15. Нвамумбы Д., Кю Т. Композиты на основе полиолефинов. СПб: Научные основы и технологии, 2014, 744 с.
  16. Евтушенко Ю.М., Рудакова Т.А., Григорьев Ю.А. Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органомонтмориллонитом. Все материалы. *Энциклопедический справочник*, 2018, № 8, с. 12 – 16, doi: 10.31044/1994-6260-2018-0-8-12-16.
  17. Жорин В.А., Киселев М.П., Сажнев С.И. Экзотермические процессы в смесях полимер – 50 % масс. Al после пластического деформирования под высоким давлением. *Пластические массы*, 2020, № 5, с. 41 – 44.
  18. Кяхраманов Н.Т., Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В. Механизм и кинетика ступенчатой кристаллизации композитов на основе полиэтилена

высокой плотности и алюминия. Все материалы. *Энциклопедический справочник*, 2020, № 12, с. 2 – 7.

## References

1. Berlin A.A., Wolfson S.A., Oshman V.G. *Principy sozdaniya kompozicionnyh materialov* [Principles of creating composite materials]. Moscow, Khimija Publ., 1990, 240 p.
2. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mamedli U.M., Arzumanova H.B. Nanostructured composites and polymer materials. *International Polymer Science and Technology*, 2017, vol. 44, no. 2, pp. 37 – 47.
3. Starokodonsky D.L. *Fiziko-mehaniicheskie svojstva i mikro nanostruktura jepoksidnyh kompozitov napolnennyh, gipsom, melom i cementom* [Physical and mechanical properties and micro nanostructure of epoxy composites filled with gypsum, chalk and cement]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and nanostructures*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 39 – 51.
4. Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T. *Polimernye nanokompozity* [Polymer nanocomposites]. Sumgayit, Azeri-poligrafija Publ., 2020, 256 p.
5. Ashurov N.R., Dolgov V.V., Sadykov Sh.G., Usmanova M.M. Nanokompozity. *Polimery etilena, napolnennye sloistymi aljunosilikatami* [Nanocomposites. Ethylene polymers filled with layered aluminosilicates]. Tashkent, Fan Publ., 2016, 184 p.
6. Bulanov I.M., Tarasova T.V. Investigation of tribological properties of polymer composite materials based on bismaleimide binder. *Polymer Science, Series D*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 136 – 137.
7. Aloyev V.Z., Zhirikova Z.M., Tarchokova M.A. Effectiveness of use of nano fillers of different types in polymeric composites. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemistry and Chemical Technology*, vol. 63, no. 4, pp. 81 – 85.
8. Allahverdiyeva X.V., Kakhramanov N.T., Abdullin M.I., Mustafayeva F.A. Thermomechanical properties of composites and their vulcanizates based on high density polyethylene and copper. *New Materials, Compounds and Applications*, 2020, vol. 4, no. 2, pp. 141 – 149.
9. Berlin A.A., Basin V.E. *Osnovy adgezii polimerov* [Basics of polymer adhesion]. Moscow, Khimija Publ., 1974, 392 p.
10. Atlukhanova L.B., Kozlov G.V., Dolbin I.V. Vzaimosvjaz' struktury nanopolnitelja i svojstv polimernyh nanokompozitov: fraktal'naja model' [Relationship between the structure of nanofiller and properties of polymer nanocomposites: fractal model]. *Materialovedenie — Materials Science*, 2019, no. 7, pp. 19 – 22.
11. Rusanova S.N., Sof'ina S.Yu., Khuzakhanov A.R., Starostina I.A., Stoyanov O.V. Nekotorye adgezionnye i fiziko-mehaniicheskie svojstva smesey polijetilena s



- poljarnymi sopolimerami [Some adhesive and physical-mechanical properties of mixtures of polyethylene with polar copolymers]. *Klei. Germetiki. Tehnologii — Polymer Science. Series D*, 2021, no. 2, pp. 2 – 7.
12. Gorenberg A.Ya., Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G. Jelektronno-mikroskopicheskie issledovanija kinetiki processa razrushenija adgezionnyh soedinenij polimer-voлокно [Electron microscopic studies of the kinetics of the destruction of polymer-fiber adhesive bonds]. *Klei. Germetiki. Tehnologii — Polymer Science. Series D*, 2021, no. 2, p. 8 – 11.
  13. Zorin V.A., Baurova N.I., Kosenko E.A. Detection of defects in components made of dispersion-filled polymeric materials by the method of infrared thermography. *Polymer Science-Series D*, 2017, vol. 10, no. 3, pp. 241 – 243.
  14. Kalistratova L.F., Egorova V.A. Uporjadochenie amorfnoj fazy kak odna iz karakteristik nadmolekuljarnoj struktury amorfno-kristallicheskogo polimera [Ordering of the amorphous phase as one of the characteristics of the supramolecular structure of an amorphous-crystalline polymer]. *Materialovedenie — Materials Science*, 2019, no. 1, pp. 3 – 8.
  15. Nwamumba D., Kyu T. Kompozity na osnove poliiolefinov [Composites based on polyolefins]. Saint Petersburg, Nauchnye osnovy i tehnologii Publ., 2014, 744 p.
  16. Yevtushenko Yu.M., Rudakova T.A., Grigoriev Yu.A., Ozerin A.N. Polijetilen nizkogo davlenija, modifitsirovannyj organomontmorillonitom [Low pressure polyethylene modified with organontmorillonite]. *Vse materialy. Enciklopedicheskij spravocnik — All materials. Encyclopedic reference book*, 2018, no. 8, pp. 12 – 16.
  17. Zhorin V.A., Kiselev M.P., Sazhnev S.I. Jekzotermicheskie processy v smesjah polimer-50 % mass. Al posle plasticheskogo deformirovanija pod vysokim davleniem [Exothermic processes in polymer – 50 wt % Al mixtures after plastic deformation under high pressure]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2020, no. 5, pp. 41 – 44.
  18. Kakhramanov N.T., Allakhverdieva H.V., Namazly U.V. Mehanizm i kinetika stupenchatoj kristallizacii kompozitov na osnove polijetilena vysokoj plotnosti i aljuminija [Mechanism and kinetics of stepwise crystallization of composites based on high density polyethylene and aluminum]. *Vse materialy. Enciklopedicheskij spravocnik — All materials. Encyclopedic reference book*, 2020, no. 12, pp. 2 – 7.

*Статья поступила в редакцию — 1.03.2021 г.  
после доработки — 16.03.2021 г.  
принята к публикации — 17.03.2021 г.*

*Аллахвердиева Хаяла Вагиф гызы — Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана (AZ5004, Азербайджан, г. Сумгайыт, ул. С. Вургуна 124), кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, специалист в области механо-химической модификации полимеров, исследования структуры и свойств композитных материалов на их основе. E-mail: najaf1946@rambler.ru.*

## Adhesive properties of aluminum-containing functionalized polymer composites obtained in the process of mechano-chemical modification

K. V. Allahverdiyeva

The influence of the concentration of finely dispersed aluminum and compatibilizer on the resistance to peeling of aluminum foil from the surface of a composite based on low density polyethylene and high density polyethylene is considered. To improve the compatibility of the filler with the polymer matrix, a compatibilizer was used, which is a graft copolymer of polyethylene of various grades with methacrylic acid and maleic anhydride. Copper and aluminum foil was used as a substrate. It is shown that the introduction of a compatibilizer into the composition of aluminum-filled composites improves their peeling resistance. It has been found that if an aluminum filled compatibilizer is used directly as an adhesive, then the peeling resistance of copper and aluminum foil is significantly increased. Graft copolymers of polyethylene with maleic anhydride have the highest peel resistance values. The results of the study of the influence of the pressing temperature on the type of adhesive failure are presented. It is shown that with an increase in the pressing temperature, a mixed type of adhesive destruction is observed. It has been experimentally proved that, in percentage terms, the cohesive type of fracture prevails in composites where graft copolymers are used as a polymer matrix. It was found that a 100 % cohesive type of fracture is observed in foil-clad composites pressed at a temperature of 190 °C, where a graft copolymer of polyethylene with methacrylic acid or maleic anhydride is used as an adhesive.

**Keywords:** adhesion, peel resistance, cohesion, polymer matrix, aluminum, corrugated surface, foil, composite, adhesive, substrate, graft copolymer, melt, maleic anhydride, methacrylic acid

---

*Allahverdiyeva Khayala Vagif gizi — Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences (AZ5004, Azerbaijan, Sumgait, S. Vurgun street, 124), PhD (Chem), associate professor; leading researcher in the field of mechano-chemical modification of polymers, research of the structure and properties of composite materials based on them. E-mail: najaf1946@rambler.ru.*