

Р. М. Хузаханов, И. А. Старостина, О. В. Стоянов,
С. Н. Русанова

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА С ВИНИАЦЕТАТОМ – МЕТАЛЛ»

Ключевые слова: сополимер этилена с винилацетатом, адгезия, кислотно-основные взаимодействия, покрытия.

Исследованы поверхностные энергетические и кислотно-основные свойства покрытий на основе сополимеров этилена с винилацетатом. Показано, что определяющую роль в адгезионном взаимодействии на межфазной границе с металлом играют кислотно-основные взаимодействия.

Keywords: ethylene-vinylacetate copolymers, acid-base interaction, adhesion, coating.

Surface energy and acid-base properties of ethylene-vinylacetate copolymers coatings have been investigated. It was shown that acid-base interaction play the main role in polymer-metal adhesion systems

В последние годы проведены исследования явлений, происходящих на межфазной границе «полимер - (главным образом, полиолефины) - металл» для установления приоритетов того или иного вида взаимодействия [1-4].

Исследована поверхностная энергетика полиолефинов, которые применяются в качестве защитных покрытий на металлах, в частности, сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных группировок.

Получены результаты [1-4], которые подтверждают превалирующую роль кислотно-основных взаимодействий [1-9] в формировании адгезионных связей на межфазной границе. Межмолекулярные кислотно-основные взаимодействия в большой степени оказывают влияние на адсорбцию и адгезию полимеров. Современные исследователи в области адгезии с успехом применяют кислотно-основной подход для усиления адгезионных характеристик соединений в самых различных технологиях – от антикоррозионной защиты до стоматологии [5,6]. Согласно рассматриваемому подходу, наилучшее адгезионное взаимодействие, достигается, когда один из соединяемых материалов обладает кислотными свойствами, а другой – основными.

В первую очередь, нами установлено [1,2], что рассматриваемые полимеры имеют различный кислотно-основной характер в зависимости от содержания винилацетатных группировок (ВАГ) СЭВА. Данный факт иллюстрируется графиком рис.1. Мерой кислотно-основных свойств выступает параметр кислотности D , определяемый нами по методу, предложенному Э. Бергер [6]. Отрицательные значения параметра кислотности свидетельствуют о преимущественно основном характере поверхности СЭВА. Это логично, поскольку в состав ВАГ входит карбонильная группа, обладающая основными свойствами вследствие большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с углеродом. Основность изучаемой поверхности увеличивается вплоть до 20% содержания ВАГ. В дальнейшем D начинает возрастать, что может быть вызвано стерическими затруднениями, связанными с выходом избыточных ВАГ на поверхность. Также оценены кислотно-основные свойства СЭВА, модифицированного полиизоцианатом (ПИЦ) (рис.2). СЭВА широко применяется в ка-

честве адгезива в многослойных антикоррозионных Пк [10-12]. Поэтому слой адгезива на основе СЭВА должен обладать высокими адгезионными свойствами по отношению как к наружному слою (что обеспечивается химическим сродством полиэтилена и СЭВА), так и к металлам (или грунтовкам). Исследование и модификация поверхностных характеристик СЭВА в рамках кислотно-основного подхода представляли большой интерес. Обнаружено, что СЭВА, модифицированный ПИЦ, обладает более выраженной основностью поверхности, так как вводимый в качестве промотора адгезии ПИЦ сам содержит функционально-активные группы основного характера и, во-вторых, они образуются при взаимодействии изоцианата со сложнэфирными группировками СЭВА [7]. Следует отметить, при гидролизе изоцианата, например влагой воздуха, могут образовываться карбаминные кислоты, которые легко теряют CO_2 с образованием аминов и мочевины, являющихся основаниями Льюиса [7,8].

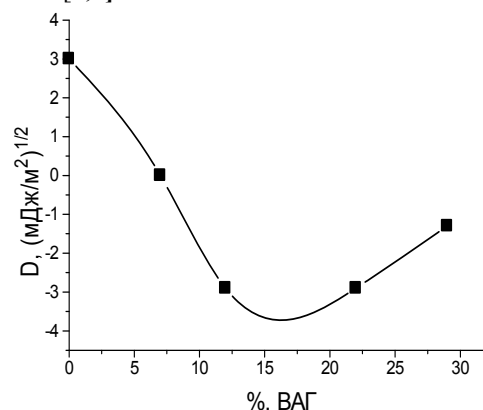


Рис. 1 - Зависимость параметра кислотности СЭВА от содержания ВАГ

Кислотно-основное взаимодействие между адгезивом и субстратом часто является определяющим в образовании адгезионных связей, действующих через межфазную границу [1,2,5]. Во многих работах [7-9,13] наблюдается прямая зависимость между кислотно-основными характеристиками адгезивов, адгезионных соединений и прочностью получаемых адгезионных соединений. Так, например, обнаружена связь между приведенным параметром кислотности поверхностей

и стойкостью к катодному отслаиванию покрытий на основе СЭВА. Приведенный параметр кислотности представляет собой абсолютную разность в кислотно-основных свойствах адгезива и адгеренда:

$$\Delta D = |D_{\text{адгезив}} - D_{\text{адгеренд}}|.$$

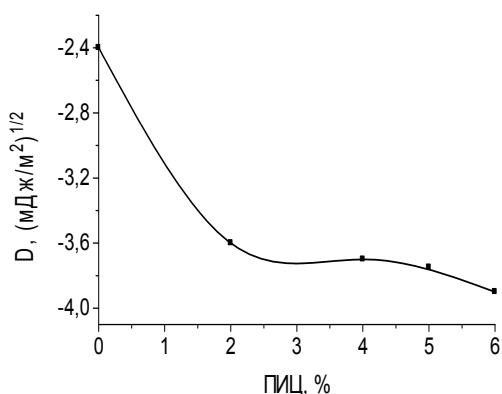


Рис. 2 - Зависимость параметра кислотности СЭВА от содержания ПИЦ

Рост приведенного параметра свидетельствует о повышении разницы в кислотно-основных свойствах полимера и субстрата, что должно приводить к усилению адгезионного взаимодействия. Результаты представлены на рис. 3-5.

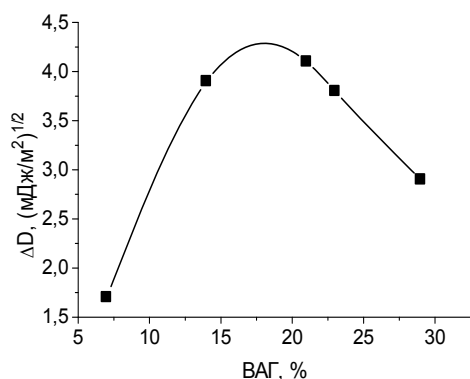


Рис. 3 - Зависимость приведенного параметра кислотности СЭВА от содержания ВАГ

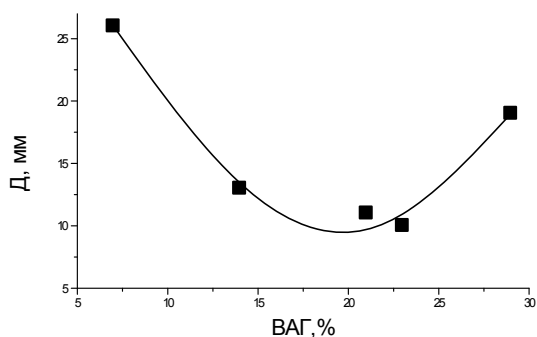


Рис. 4 - Зависимость диаметра дефекта при катодном отслаивании от содержания ВАГ

Как известно, согласно основным теоретическим подходам к выяснению природы адгезионного взаимодействия на межфазной границе адгезив-адгеренд, оно может происходить по четырем основ-

ным механизмам – за счет механических зацеплений, диффузии, электрических и адсорбционных сил [14,5].

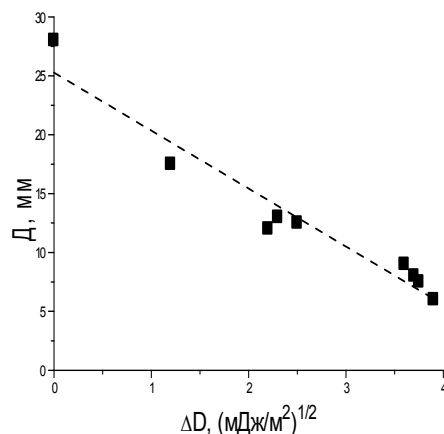


Рис. 5 - Связь диаметра дефекта при катодном отслаивании и приведенного параметра кислотности для системы СЭВА – сталь (ст.3)

В первую очередь отметим, что технологические режимы формирования полиолефиновых покрытий на стали в реальных условиях не обеспечивают реологического заполнения расплавом адгезива пористой структуры поверхностного слоя субстрата (за отсутствием таковой), в результате которого и должно наблюдаться механическое сцепление.

Вопросы контактного окисления полиолефинов в контакте с металлами и диффузии продуктов окисления в объем полимера детально изучены в работах Н.И.Егоренкова, М.М.Калнина с сотр.[16-18]. Однако в упомянутых работах ничего не говорится о диффузии макромолекул или их сегментов в поверхностные слои металлического субстрата. Такую диффузию трудно даже предположить. При этом разрушение адгезионных соединений при механических испытаниях на отслаивание носит когезионный характер, что не дает судить о взаимодействии на межфазной границе [14].

Электрическая теория адгезии является, с физической точки зрения, составной частью адсорбционной, поскольку суть рассматриваемых явлений сводится к донорно-акцепторным взаимодействиям на межфазной границе [5].

Исследуемые нами кислотно-основные взаимодействия рассматриваются в рамках адсорбционной теории адгезии [5]. По значению энергии связи они занимают промежуточное место между первичными (ионными, ковалентными) и вторичными (дисперсионными) взаимодействиями. При этом в условиях «традиционного» формирования соединений полиолефин – металл (смешение компонентов в расплаве, механическое смешение с последующим прессованием или экструзией) химическое взаимодействие на межфазной границе не осуществляется [14]. Что касается гидролиза сложноэфирных группировок, сополимеры этилена с винилацетатом гидролизуются только в присутствии кислоты (кислотный гидролиз) либо щелочи (омыление) при повышенных температурах.

турах. При нормальных условиях, в отсутствии омыляющих агентов, гидролиз не происходит [19,20]. Подобные условия не создаются в традиционных антикоррозионных технологиях при получении двухслойных покрытий (полиэтилен + СЭВА) на стали методом экструзии. Поэтому роль первичных химических связей в рассматриваемом адгезионном взаимодействии полиолефинов и металлов близка к нулю [14], тем более что высокая стойкость соединений к воздействию агрессивных сред и тому подобных факторов может быть обеспечена не только первичными межфазными связями [1-5,14].

Важно отметить, что здесь мы рассматривали взаимодействие на межфазной границе, интенсивность которого косвенно оценивали методом катодного отслаивания [1,7-9], применяемого промышленной практике антикоррозионной защиты трубопроводов. Как известно, прочность адгезионного соединения складывается из собственно адгезионной и деформационной составляющих [3,5,14], причем для систем «СЭВА - металл» при испытаниях механическими методами отслаивания, сдвига и нормального отрыва реализуется, как правило, когезионное разрушение [21-25], что не позволяет судить об интенсивности собственно межфазного взаимодействия и стойкости адгезионных связей в условиях воздействия агрессивных сред.

Таким образом, работоспособность адгезивов на основе СЭВА и композиций на его основе обеспечивается улучшением механических свойств материалов (усиление деформационной составляющей) [21-25] и усилением собственно адгезионного (межфазного) взаимодействия за счет введения модификаторов (усиление кислотно-основных взаимодействия) [1-4,7-9,13,24,25].

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках выполнения комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по договору № 02.G25.31.0037, согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218.

Литература

1. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах / И.А. Старостина, О.В. Стоянов // Монография / - КГТУ. Казань. - 2010. - 195 с.
2. Старостина И.А. Кислотно-основные взаимодействия полимеров и металлов в адгезионных соединениях - Автореф. дисс. д.х.н. - Казань. - 2011. - 38с.
3. Стоянов О.В. Модификация структуры и свойств полиэтиленовых покрытий веществами полифункционального действия. - Автореф. Дисс. Д.т.н., Казань. - 1997. - 38с.
4. Starostina, I.A. Interaction of Adhesives in Metal-Polymer Systems in Acid-Base Approach. / I.A. Starostina, R. M. Khuzakhanov, O. V. Stoyanov, E.V. Burdova, E.V. Sechko // Polymer Science, Series D. - 2010. - Vol. 3. - No.1. - P. 26-31.
5. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. - М.: Мир, 1991. - 484 с.
6. Berger E.J. // J. Adhes. Sci. and Technol. - 1990. - v.4, №5. - p.373-391.
7. Перухин М.Ю. О взаимодействии с изоцианатами и их производными сополимера этилена с винилацетатом / М.Ю. Перухин, В.П. Архиреев, Ю.В. Перухин // Вестник Казан. технол. университета. Казань: "Отечество", 2000. № 1-2. - С.110-114.
8. Влияние кислотно-основных свойств металлов, полимеров и полимерных композиционных материалов на адгезионное взаимодействие в металл-полимерных системах / И.А. Старостина, Е.В. Бурдова, Е.К. Сечко, Р.М. Хузаханов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2009. №3. - С. 85-95.
9. Старостина, И.А. Связь приведенного параметра кислотности с адгезионными свойствами эпоксидных покрытий / И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Р.М. Гарипов, А.И. Загидуллин, В.Я. Кустовский, Н.И. Кольцов, М.В. Кузьмин, Д.М. Трофимов, В.Г. Петров // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2007. - №5. - С. 32-37.
10. Пат. РФ 2227149, РФ, МКИ С 09J 123/08, 131/04. Полимерная композиция клея-расплава (варианты). / Н.Н. Никитина, О.В. Стоянов, Р.М. Хузаханов, Э.Р. Мухамедзянова, Я.В. Капицкая, Р.Я. Дебердеев, А.Е. Заикин, (РФ). - №7; Заявл. 18.12.2002; Оpubл. 20.04.2004; Бюлл. N11.
11. Пат. 2228940, РФ, МКИ С 09D 5/08. Способ противокоррозионной изоляции сварных стыков и мест ремонта трубопровода. / Н.Н. Никитина, Р.М. Хузаханов, Э.Р. Мухамедзянова, Я.В. Капицкая, Р.Я. Дебердеев, А.Е. Заикин, О.В. Стоянов (РФ). - №7; Заявл. 18.12.2002; Оpubл. 20.05.2004; Бюлл. N14.
12. Пат. 2228944, РФ, МКИ С 09D 5/08. Термоусаживающаяся многослойная адгезионная лента. / Н.Н. Никитина, О.В. Стоянов, Р.М. Хузаханов, Э.Р. Мухамедзянова, Я.В. Капицкая, Р.Я. Дебердеев, А.Е. Заикин (РФ) - № 7; Заявл. 18.12.2002; Оpubл. 20.05.2004; Бюлл. N14.
13. Старостина, И.А. Роль кислотно-основных взаимодействий в формировании адгезионных соединений полимеров с металлами / И.А. Старостина, Е.В. Бурдова, В.Я. Кустовский, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2005. - №10. - С.16-21.
14. Басин В.Е. Адгезионная прочность. - М.: Химия, 1981. - 208.
15. Арсланов В.В. Физико-химия процессов формирования и разрушения переходных композиционных зон адгезионных соединений полимер-металл. Автореф. дис... докт. хим. наук. - М.: ИОНХ АНССР, 1989. - 46с.
16. Калнинь М.М. Кинетика процессов адгезионного взаимодействия полиолефинов с металлами в условиях контактного термоокисления. Формально-кинетическое описание временных зависимостей сопротивления расслаиванию адгезионных соединений наполненный полиэтилен-сталь / М.М. Калнинь, Л.Я. Малерс // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Химия. - 1985. - № 5. - С.582-587.
17. Калнинь М.М. Формально-кинетическое описание зависимости сопротивления расслаиванию адгезионных соединений полиэтилен-сталь от продолжительности контактирования / М.М. Калнинь, Ю.Я. Малерс // Высокомолек. соед. Сер.А. - 1985. - Т.27. - № 4. - С.800-805.
18. Егоренков Н.И. Адгезионная прочность полиэтиленовых покрытий, окисленных в диффузионном режиме на каталитически активной подложке / Н.И. Егоренков, А.И. Кузавков // Высокомолек. соед. Сер.А. - 1986. - Т.28. - № 6. - С.1317-1324.
19. Яковлев А.Д. Порошковые краски. - Л.: Химия, 1987. - 102с.
20. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений /

- А.М.Торопцева, К.В. Белгородская, В.М.Бондаренко под ред. А.Ф.Николаева - Л., Химия, 1972. -416с.
21. Stoyanov, O.V. The Influence of the Colloidal Structure of Polymer Blend on the Adhesion Strength of Polyolefin Compositions / O. V. Stoyanov, E. V. Sechko, R. M. Khuzakhanov, G.E.Zaikov // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2012. – Vol.556. – P.135-157.
22. Хузаханов, Р.М. Влияние состава сэвиленовых композиций на прочность их адгезионного соединения со сталью. / Р.М.Хузаханов, О.В.Стоянов, Я.В.Капицкая, Э.Р.Мухамедзянова, Н.Н.Никитина, А.Е.Заикин // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2003. -№1. - С.337-341.
23. Khuzakhanov, R.M. Adhesive Properties of Binary Mixtures of Some Ethylene Copolymers / R. M. Khuzakhanov, E. V. Sechko, and O. V. Stoyanov // *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*. - 2012, - Vol. 5, - No. 3, - P.160–163.
24. Русанова С.Н., Янаева А.О., Стоянов О.В., Щербина А.А., Чалых А.Е., Герасимов В.К / Влияние этилсиликата на адгезионную прочность этиленовых сополимеров. // *Пластические массы*. - 2011. - Т.10. - С. 37-39.
25. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Русанова С.Н., Стоянов О.В. / Влияние этилсиликата на адгезию сополимеров этилена с винилацетатом к стали. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2006. - №2. – С. 184-187.

© Р. М. Хузаханов – сотр. КНИТУ; И. А. Старостина – сотр. КНИТУ; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; С. Н. Русанова – сотр. КНИТУ.