

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 качестве 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 грунтам). 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 сложноэфирными группировками СЭВА [7]. Следует отметить, при гидролизе изоцианата, например влагой воздуха, могут образовываться карбаминовые кислоты,

которые легко теряют CO₂ 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, адгерендов 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: $DD = |D_{\text{адгезив}} - D_{\text{адгеренд}}|$. 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 основным 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.Калниня 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. 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 практикой 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].