

На правах рукописи

Кустовский Виталий Яковлевич

**ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ  
ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ К МЕТАЛЛАМ**

05 17 06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань - 2007



Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
Стоянов Олег Владиславович

Официальные оппоненты доктор технических наук, профессор  
Кимельблат Владимир Израилевич,  
ГОУ ВПО «Казанский государственный  
технологический университет»

доктор технических наук, профессор  
Ключников Олег Романович,  
ГОУ ВПО «Казанский государственный  
энергетический университет»

Ведущая организация Институт химической физики РАН, г Москва

Защита состоится «14» ноября 2007 г в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212 080 01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу 420015, г Казань, ул К Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «13» октября 2007 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Черезова* Е Н Черезова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Антикоррозионные полимерные покрытия (Пк) металлических поверхностей находят в настоящее время повсеместное применение. Защитные Пк на основе полиолефинов и полиэпоксидов обладают хорошими физико-механическими свойствами и высокой химической стойкостью. Однако с повышением температуры и срока эксплуатации, а также под влиянием агрессивных сред адгезионная способность Пк снижается. Таким образом, обеспечение требуемых эксплуатационных качеств Пк во многом зависит от их адгезионных свойств. Согласно современным представлениям, наилучшее адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз достигается, когда одна из фаз обладает кислотными (по Льюису или Бренстеду) свойствами, а другая – основными. Имеющиеся литературные сведения по данной проблеме носят большей частью отрывочный и разрозненный характер. В связи с этим большой интерес представляет исследование энергетических и кислотно-основных характеристик широкого ряда полимерных и металлических поверхностей, а также изучение влияния на данные характеристики модификации материалов. Дальнейшее накопление экспериментальных данных и их систематизация может способствовать развитию научно-обоснованных подходов к решению задачи формирования антикоррозионных Пк с требуемыми адгезионными свойствами.

В связи с вышесказанным, **цель настоящей работы** – изучение кислотно-основных характеристик полимерных покрытий и металлов, а также выявление связи между ними и адгезионной способностью в соответствующих металл-полимерных системах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства ряда полимерных Пк (эпоксидных, полиолефиновых) и металлов,
- изучить влияние модификации на кислотно-основные характеристики материалов,
- оценить адгезионное взаимодействие в исследуемых системах покрытие – металл и систематизировать полученную информацию,
- осуществить практическую реализацию результатов работы.

**Научная новизна работы.** Впервые оценены поверхностные энергетические характеристики и параметры кислотности более сорока эпоксидных и полиолефиновых композиций различного состава, используемых в качестве защитных покрытий.

Выявлены зависимости адгезионной способности, оцениваемой по стойкости к катодному отслаиванию, от приведенного параметра кислотности для различных металл-полимерных систем на основе полиэпоксидов и полиолефинов и показан их общий характер.

**Практическая ценность работы.** Получены экспериментальные данные по термодинамическим и кислотно-основным свойствам более пятидеся-

ти органических и неорганических поверхностей, имеющих широкое практическое применение. Данные результаты могут быть использованы как справочный материал при прогнозировании адгезионной способности различных систем покрытий.

Осуществлена практическая реализация результатов работы. На Бугульминском механическом заводе успешно проведены испытания полиолефинового адгезива для двухслойного заводского покрытия стальных труб, рецептура которого оптимизирована с использованием кислотно-основного подхода.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2004, Яльчик, 2006), «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2006), Конференции молодых ученых (Чебоксары, 2005), 9-ой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2005» (Одесса-2005), Научных сессиях КГТУ (2004-2006).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 8 тезисов докладов.

**Научное руководство.** В научном руководстве работой принимала участие к.т.н., доцент И.А. Старостина. Автор благодарит д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеева и д.х.н., проф. Р.М. Гарипова за участие в обсуждении результатов работы.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3-х глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и приложения. Работа изложена на 130 стр., содержит 20 рисунков, 10 таблиц и библиографию из 190 ссылок.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основных объектов исследования были выбраны

- Лаковые и наполненные композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и низкомолекулярного эпоксиуретанового каучука ПЭФ-3А с различными отвердителями (диэтилентриамином (ДЭТА), полиэтиленполиамином (ПЭПА), аминифенолом (АФ-2М), продуктом взаимодействия диэтилентриамина и бутилметакрилата в присутствии катализатора – раствора трехфтористого бора в диэтиленгликоле (ДГБ-2), кремнийсодержащим диаминном – производным  $\gamma$ -аминопропил триэтоксисилана (КРООТ-1), продуктом конденсации формальдегида и фенола с ДЭТА (УП-583), а также с отверждающими системами (ОС) – смесями ПЭПА (1:1) с N, N'-ди(3-феноксипропил)-этилендиамином (ОС-1), 1,6-N,N'-ди(3-феноксипропил)-гексаметилендиамином (ОС-2), N,N'-ди(3-аллилокси-2-гидроксипропил)-этилендиамином (ОС-3), 1,6-N,N'-ди(3-аллилокси-2-гидроксипропил)-гексаметилендиамином (ОС-4), N-(3-феноксипропил)-аминоэтанолом (ОС-5), N-4-(2,3-дигидроксипропил) амини-

нобензойной кислотой (ОС-6), N-4-(3-гидрокси-2-хлорпропил) аминобензойной кислотой (ОС-7), N,N'-ди(3-хлор-2-гидроксипропил)-этилендиамином (ОС-8), аминобензиланилином (ОС-9)), а также коммерческие порошковые эпоксидные краски EUROKOTE - 71441, EX-4413F102, PE-507191, Scotchcote-226N

- Полиэтилены высокого (ПЭВД) и низкого (ПЭНД) давления, сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных звеньев СЭВА-7, СЭВА-14, СЭВА-20, СЭВА-22 и СЭВА-29 (цифра – содержание винилацетатных звеньев, %) В качестве модификаторов полиолефиновых покрытий использовали 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (ДХ), м-фенилендималеинимид (ФДМИ), дифенилолпропан (ДФП) и полиизоцианат (ПИЦ)

- В качестве металлических подложек использовали титан, латунь марок Л62 и Л90, бронзу Брож-1, стали марок Ст-3, Ст-10, Ст-20, ЭИ-696, Г-65 и Я1Т, желье ЧЖ-1, алюминий и дюралюминий марок Д16, Д16Т, Д16АТВ и Д16АМ

Образцы эпоксидных композиций и покрытий на их основе получали по обычным методикам, принятым в лакокрасочной технологии Образцы покрытий на основе коммерческих порошковых красок получали, используя стандартные, рекомендуемые температурно-временные режимы термообработки Образцы полиолефиновых композиций и покрытий получали как смешением компонентов в расплаве (СЭВА + ПИЦ), так и механическим смешением (порошковые ПЭВД, ПЭНД + ДХ, ФДМИ, ДФП) с последующим плакированием, прессованием (СЭВА) или формированием методами порошковой технологии (полиэтилены) при различных температурно-временных условиях

Свободную поверхностную энергию (СПЭ) и ее составляющие оценивали посредством измерения углов смачивания поверхности образцов тестовыми жидкостями дистиллированная вода, диметилформамид, глицерин, формамид, анилин, диметилсульфоксид, насыщенные водные растворы фенола и карбоната калия,  $\alpha$ -бромнафталин и йодистый метилен

Параметр кислотности D вычисляли по методу Э Бергер используя уравнение Оуэнса-Вэнгта, с помощью линейной аппроксимации, строили график в координатах  $(\gamma_i^{ab}/\gamma_i^d)^{1/2} - W_s/2(\gamma_i^d)^{1/2}$  (где  $\gamma_i^{ab}$  и  $\gamma_i^d$  – кислотно-основная и дисперсионная составляющие СПЭ тестовых жидкостей.  $W_s$  – термодинамическая работа адгезии жидкости на исследуемой поверхности) Точка пересечения графика с осью ординат представляет собой  $(\gamma_s^d)^{1/2}$ , а тангенс угла наклона прямой линии -  $(\gamma_s^{ab})^{1/2}$  Сумма значений  $\gamma_s^d$  и  $\gamma_s^{ab}$  представляет собой среднегеометрическую аппроксимацию полной СПЭ Далее вычисляли значения  $\gamma_s^{ab}$  из взаимодействия с каждой из 2-х тестовых кислот и 2-х тестовых оснований Тестовые кислоты и основания имеют попарно весьма близкие значения  $\gamma_i^{ab}$  и  $\gamma_i^d$  (фенол и анилин, глицерин и формамид) Различие в по-

верхностных энергиях у перечисленных пар незначительно. При отсутствии кислотно-основного взаимодействия данные пары имели бы приблизительно одинаковые углы смачивания исследуемой поверхности и значения  $\gamma_s^{ab}$ . Различие в значениях  $\gamma_s^{ab}$  для кислот и оснований, рассчитываемое по формуле

$$D=2[(\gamma_s^{ab}(\text{анилин}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{формамид}))^{1/2}] - [(\gamma_s^{ab}(\text{фенол}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{глицерин}))^{1/2}],$$

дает меру кислотности (основности) поверхности. В этом заключается физический смысл параметра кислотности.

Поверхность металлов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым рентгено-спектральным анализом на электронном микроскопе JSM-6460LV совмещенным с спектрометром энергетической дисперсии INCA-300.

Об адгезионной способности покрытия к металлу судили по диаметру дефекта при катодном отслаивании в среде 0,1-нормального раствора хлористого натрия. Испытания проводили при комнатной температуре в течение 50 часов для эпоксидных покрытий и 8 часов для полиолефиновых при напряжении 6 В и начальном дефекте диаметром 5 мм.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Традиционно считается, что при исследовании свойств поверхности материалов большое значение имеют такие характеристики, как термодинамическая работа адгезии, СПЭ и их составляющие. На первом этапе работы мы оценили данные характеристики в зависимости от состава полимерных композиций. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии модификации и условий формирования на поверхностные свойства образцов. Однако, несмотря на их информативность, остаются неясными и нерешенными в терминах поверхностной энергетики вопросы, связанные с реализацией межфазного взаимодействия, а именно:

- почему покрытия, имеющие одинаковые  $W_a$  и СПЭ, по-разному взаимодействуют с одним и тем же металлом и имеют разную стойкость к катодному отслаиванию?

- почему различные модификаторы, имеющие высокую активность, по-разному влияют на адгезионную прочность покрытия на различных субстратах?

Решение подобных вопросов возможно на основе кислотно-основной теории. Кислотно-основной подход к проблеме усиления взаимодействия в адгезионных соединениях, получивший в последние десятилетия активное признание в рамках адсорбционной теории адгезии, является перспективным в силу своей универсальности и позволяет решать многие практические задачи адгезионной технологии. В экспериментальной практике важно определить каким является исследуемое вещество – кислотным ( $D>0$ ), основным

( $D < 0$ ) или нейтральным ( $D \approx 0$ ) Нами измерены параметры кислотности 53 образцов полимерных и 16 образцов металлических поверхностей

### Кислотно-основные и адгезионные свойства полиэпоксидов

Первой группой изучаемых объектов были эпоксидные покрытия различного состава и технологии формирования СПЭ и ее составляющие поверхностей изученных объектов изменяются в широком диапазоне Так, полярная составляющая варьируется от 6,1 до 31,9 мДж/м<sup>2</sup>, дисперсионная – от 25,4 до 36,1 мДж/м<sup>2</sup>, полная СПЭ – от 37,7 до 57,3 мДж/м<sup>2</sup>

Анализ полученных результатов не выявил связи между СПЭ и ее составляющими и адгезионной способностью покрытий к различным металлам, поверхностные энергетические характеристики и параметры кислотности которых были оценены нами дополнительно

Экспериментальные данные для всех изученных систем «эпоксидное покрытие – металл» представлены в таблице 1

Таблица 1- Параметры кислотности компонентов адгезионного соединения на основе полиэпоксидов

| Адгезионное соединение | $D_{\text{полимера}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ | $D_{\text{металла}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ | Адгезионное соединение | $D_{\text{полимера}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ | $D_{\text{металла}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ |
|------------------------|--|---|------------------------|--|---|
| ЭД-20+Кроот-1+Ст-3     | -2,30  | 1,70  | ЭД-20+ДТБ-2+Ст-20      | 2,00   | 5,50  |
| ЭД-20+ОС-5+Ст-3        | -1,65  | 1,70  | ЭД-20+АФ-2М+Ст20       | 3,00   | 5,50  |
| ЭД-20+ОС-6+Ст-3        | -0,95  | 1,70  | ЭД-20+ПЭПА+Ст-20       | 5,10   | 5,50  |
| ЭД-20+ОС-1+Ст-3        | -0,70  | 1,70  | ЭД-20+ДТБ-2+Брож-1     | 2,00   | 3,30  |
| ЭД-20+ОС-2+Ст-3        | -0,60  | 1,70  | ЭД-20+АФ-2М+Брож-1     | 3,00   | 3,30  |
| ЭД-20+ОС-3+Ст-3        | -0,50  | 1,70  | ЭД-20+ДТБ-2+Л62        | 2,00   | 4,00  |
| ЭД-20+ОС-4+Ст-3        | 0,35   | 1,70  | ЭД-20+АФ-2М+Л62        | 3,00   | 4,00  |
| ЭД-20+ОС-7+Ст-3        | 0,60   | 1,70  | ЭД-20+ПЭПА+Л62         | 5,10   | 4,00  |
| ЭД-20+ОС-8+Ст-3        | 2,60   | 1,70  | ЭД-20+ДТБ-2+титан      | 2,00   | 0,90  |
| ЭД-20+ОС-9+Ст-3        | 2,85   | 1,70  | ЭД-20+АФ-2М+титан      | 3,00   | 0,90  |
| Eurokote-714 41+Ст-3   | 0,10   | 1,70  | ЭД-20+ПЭПА+Д16Т        | 5,10   | 4,20  |
| EX4413-F102+Ст-3       | 1,20   | 1,70  | ЭД-20+АФ-2М+Д16АМ      | 3,00   | 3,20  |
| PE50-7191+Ст-3         | 3,30   | 1,70  | ЭД-20+ПЭПА+Д16АМ       | 5,10   | 3,20  |
| Scotchcote226N+Ст-3    | 3,55   | 1,70  | ЭД-20+ДТБ-2+Я1Т        | 2,00   | 2,90  |
| ЭД-20+УП-583+Ст-3      | 6,80   | 1,70  | ЭД20+АФ2М+Д16АТВ       | 3,00   | 2,60  |
| ЭД-20+ДТБ-2+Ст-10      | 2,00   | 8,10  | ЭД-20+АФ-2М+ЭИ-696     | 3,00   | 1,30  |
| ЭД-20+АФ2М+Ст-10       | 3,00   | 8,10  | ЭД-20+ПЭПА+ЭИ-696      | 5,10   | 1,30  |

Что касается поверхностей металлов, то полученные результаты (таблицы 1 и 3) свидетельствуют о достаточно широком спектре значений их параметров кислотности - от 0,9 ( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup> для титана, до 4,0-8,4 ( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup> для латуни и 1,7-8,1 ( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup> для различных сталей. Для выяснения разницы в параметрах кислотности субстратов одной природы (стали), нами было проведено исследование поверхностей сталей марок Ст-3 и Ст-20 методом сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым рентгено-спектральным анализом. Элементный состав поверхностей представлен в таблице 2.

Таблица 2- Элементный состав поверхностей сталей

| Элемент | Ст-3  |        | Ст-20 |        |
|---------|-------|--------|-------|--------|
|         | Вес % | Атом % | Вес % | Атом % |
| C       | 5 69  | 20 86  | 4 43  | 17 73  |
| Si      | 0 92  | 1 44   | 0 14  | 0 23   |
| Fe      | 90 97 | 71 78  | 95 43 | 82 04  |
| O       | 2 04  | 5 61   | -     | -      |
| Mn      | 0 39  | 0 31   | -     | -      |
| Всего   | 100   | 100    | 100   | 100    |

Было обнаружено, что очищенная сталь Ст-20 во временном диапазоне проведения эксперимента не содержала на поверхности оксидов и, поскольку атомы металлов представляют собой Льюисовы кислоты, очевидно, этим и обусловлена высокая кислотность данной марки ( $D=5,5$ ).

Напротив, присутствие кислорода на поверхности Ст-3 свидетельствует о том, что имеющиеся на металле оксиды железа имеют преимущественно основную природу, снижая  $D$  до 1,7( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup>. Тем не менее, почти все значения положительны, что говорит о преимущественно кислом характере металлической поверхности.

Обнаружена связь диаметра дефекта при катодном отслаивании ( $D$ ) и приведенным параметром кислотности  $\Delta D = |D_{\text{пк}} - D_{\text{субстрат}}|$  (где  $D_{\text{пк}}$  – параметр кислотности покрытия,  $D_{\text{субстрат}}$  – параметр кислотности подложки), которая показана на рисунке 1. Рост  $\Delta D$  свидетельствует о повышении разницы в функциональности полимера и субстрата и должен сопровождаться (при прочих равных условиях) усилением кислотно-основного взаимодействия. Интервал  $\Delta D$  от 0 до 2,3 ( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup> свидетельствует о незначительной разнице в параметрах кислотности взаимодействующих поверхностей. Близкие значения  $D$ , согласно кислотно-основному подходу, говорят о том, что функ-



циональные группы взаимодействующих поверхностей имеют преимущественно схожую природу – или кислотную, или основную и поэтому не могут образовывать кислотно-основных связей, что в итоге приводит к слабому адгезионному взаимодействию. Это подтверждается невысокой стойкостью к катодному отслаиванию в данной области – средний диаметр дефекта здесь превышает 15 мм. Поскольку состояние поверхности зависит от множества факторов (влажности воздуха, метода обработки, степени окисления (для металлов)), то наличие или отсутствие неко-

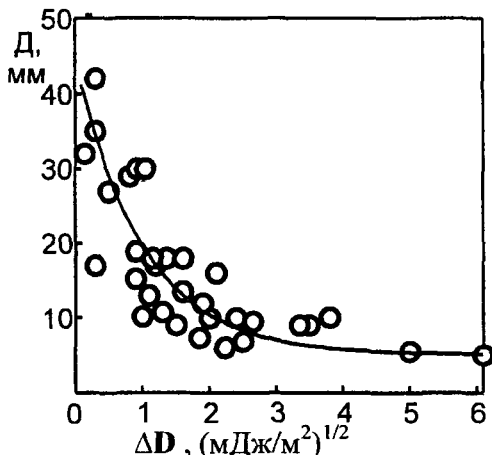


Рис 1- Зависимость диаметра дефекта от  $\Delta D$  адгезионных пар полиэпоксидное Пк - металл

торых из них может привести к небольшому сдвигу  $D$  в сторону больших или меньших значений. Так как влияние внешних условий на полимерную и металлическую поверхности неодинаково, то появляющееся изменение  $\Delta D$  может привести к большому разбросу его значений.

Область сильного кислотно-основного взаимодействия начинается со значений  $\Delta D > 2,3(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$ , поскольку диаметр дефекта покрытий для нее в среднем не превышает 10 мм. По мере увеличения данной разницы в параметрах кислотности взаимодействие в адгезионном соединении усиливается, разброс экспериментальных данных уменьшается.

Экспериментальные данные аппроксимируются экспоненциальной кривой, которая описывается выражением

$$D = D_0 + A e^{\alpha(-\beta \Delta D)},$$

где параметр  $D_0$  имеет смысл начального дефекта, производимого в Пк перед экспериментом (~5мм). Действительно, диаметр дефекта стремится к нулевому, первоначальному значению  $D_0$  при возрастании разницы в параметрах кислотности Пк и субстрата.

При  $\Delta D = 0$  экспонента становится равна единице и  $D = D_0 + A$ . Следовательно, величина  $A$  имеет смысл максимально наблюдаемого диаметра дефекта Пк (в рассматриваемом случае при фиксированном времени эксперимента  $A \approx 40$  мм). Параметр  $\beta$  обратен такому  $\Delta D$ , при котором происходит переход из области слабого в область сильного взаимодействия. Действительно, при  $\beta = 1/\Delta D$ ,  $D = D_0 + A/2,72$  и диаметр дефекта в 2,72 раза меньше

максимально возможного, т.е.  $D \approx 15-20$  мм. Таким значениям  $D$  удовлетворяет  $\Delta D$  приблизительно равном 2.

Наилучшая адгезионная способность, оцененная по стойкости к катодному отслаиванию, наблюдается для адгезионных соединений (ЭД-20+УП-583) – Ст-3 ( $\Delta D=5,1$ ), (ЭД-20+АФ-2М) – сталь Ст-10 ( $\Delta D=5,1$ ) и (ЭД-20+ДТБ-2) – сталь Ст-10 ( $\Delta D=6,1$ ).

Из-за того, что практически все исследованные эпоксидные грунтовки и большинство металлов имеют преимущественно кислую природу, нам не удалось получить значений  $\Delta D$ , превышающих  $6,1$  ( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup> и нулевого диаметра дефекта, в связи с чем необходимо расширять поиск новых отвердителей для ЭД-20, а также исследовать возможности модифицирования поверхности металлов.

Полученный обобщенный график подтверждает правильность высказываемых нами предположений о корреляции кислотно-основных и эксплуатационных свойств адгезионных соединений. Стойкость к катодному отслаиванию для всех изученных полиэпоксидов определяется разностью параметров кислотности взаимодействующих поверхностей и тем выше, чем эта разность больше.

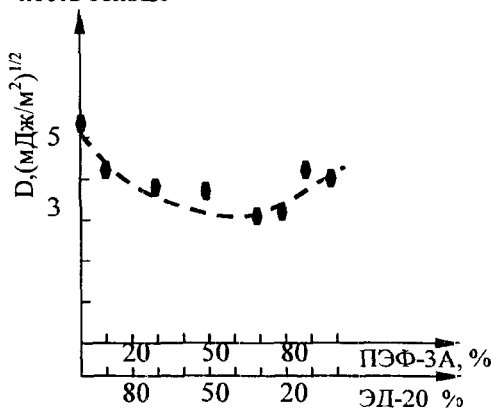


Рис 2- Зависимость параметра кислотности от соотношения ЭД-20 и ПЭФ-3А в композиции

Влияние изменения состава олигомерной матрицы на кислотно-основные свойства поверхности отвержденных эпоксидных композиций в зависимости от содержания модификатора мы изучили на примере системы ЭД-20 –эпоксиуретановый каучук ПЭФ-3А. В качестве отвердителя использовали ПЭПА. Результаты представлены на рисунке 2. При увеличении содержания каучука параметр кислотности поверхности композиции вначале снижается, достигая минимума при 70% ПЭФ-3А и 30% ЭД-20, а затем опять незначи-

тельно возрастает. Подобную зависимость можно объяснить тем, что с изменением соотношения ЭД-20 и ПЭФ-3А при эквивалентном соотношении амина меняется содержание функциональных групп, которые могут выступать на поверхности композиции в роли кислотно-основных центров. К таким группам относятся уретановые, содержание которых растет, -ОН-

группы, содержание которых снижается, > N -группы, содержание которых снижается, -O- группы, содержание которых растет и ароматические ядра,

содержание которых снижается. При 100%-ном содержании эпоксидного олигомера преобладают ОН-группы и > N -группы и поверхность имеет преимущественно кислый характер за счет большей подвижности ОН-групп (параметр кислотности  $D=5,1(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$ ). Затем, по мере введения ПЭФ-3А, концентрация ОН-групп уменьшается и появляется большее количество -О-групп, находящихся в составе ПЭФ-3А. Это отражается на поверхностных свойствах и кислый характер поверхности становится менее выраженным. Однако одновременно начинают проявлять себя в качестве кислых центров уретановые группы и при отверждении композиций, содержащих в своем составе большее количество ПЭФ-3А, кислотность снова растет.

Исследование поверхностных и адгезионных свойств проводилась нами для композиций, содержащих различное количество наполнителя – талька (рисунок 3). Результаты показывают, что увеличение содержания талька приводит к увеличению диаметра дефекта. Это логично, поскольку с увеличением содержания талька разница в параметрах кислотности их со сталью существенно снижается и кислотно-основной подход прогнозирует в данном случае слабое адгезионное взаимодействие.

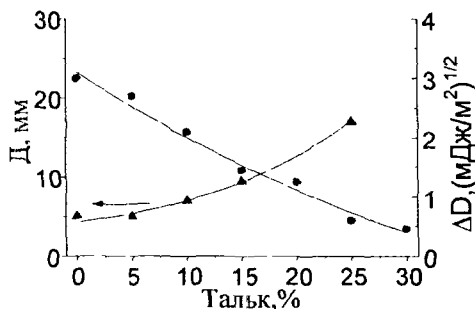


Рис 3- Зависимость диаметра дефекта и  $\Delta D$  от содержания наполнителя в композиции

### Кислотно-основные и адгезионные свойства полиолефинов

Второй группой изучаемых объектов, существенно отличающихся от полиэпоксидов, были полиолефиновые Пк на основе ПЭ и СЭВА различных марок (модифицированные и немодифицированные). Было обнаружено изменение D поверхностей всех полимерных композиций в зависимости от условий формирования и состава (таблица 3).

При исследовании полиэтиленовых Пк оказалось, что контактирующая с металлом поверхность ПЭНД, модифицированного первичными ароматическими аминами, приобретает выраженный основной характер, так как аминогруппы имеют основную природу, в то время как немодифицированные ПЭНД и ПЭВД проявляют кислотные свойства. Напротив, м-фенилендималеинимид повышает параметр кислотности полиэтиленовых покрытий, так как содержит электрофильный фрагмент с двойной связью.

Даже малые концентрации модификаторов (0,25-0,5%) вносят заметные изменения в величину D Это свидетельствует о том, что параметр кислотности является характеристикой изменения в величину D, чувствительной даже к незначительным изменениям в рецептуре композиций

Таблица 3- Параметры кислотности компонентов адгезионного соединения на основе полиолефинов

| Адгезионное соединение | $D_{\text{полимера}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ | $D_{\text{металла}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ | Адгезионное соединение      | $D_{\text{полимера}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ | $D_{\text{металла}} \left( \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ |
|------------------------|--|---|-----------------------------|--|---|
| СЭВА22 + 6%ПИЦ + Ст-3  | -4,00  | 1,70  | ПЭНД+2%ДХ+Г-65              | 0,60   | 4,55  |
| СЭВА 22 + 5%ПИЦ + Ст-3 | -3,75  | 1,70  | ПЭНД+2%ДХ+ алюминий         | 0,60   | -1,90   |
| СЭВА 22 + 4%ПИЦ + Ст-3 | -3,65  | 1,70  | ПЭНД+2%ДХ+ Д 16             | 0,60   | -2,15   |
| СЭВА 22 + 2%ПИЦ + Ст-3 | -3,60  | 1,70  | ПЭНД+2%ДХ+ Д 16 термообр    | 0,60   | 1,25  |
| СЭВА 22 + Ст-3         | -2,50  | 1,70  | ПЭНД+2%ДХ+ЧЖ-1              | 0,60   | 6,45  |
| СЭВА 14 + Ст-3         | -2,40  | 1,70  | ПЭНД+1%ДХ+ЧЖ-1              | 2,00   | 6,45  |
| СЭВА 20 + Ст-3         | -2,20  | 1,70  | ПЭНД+1,5%ДХ+ЧЖ-1            | 2,10   | 6,45  |
| СЭВА 29 + Ст-3         | -1,20  | 1,70  | ПЭВД-168+ ЧЖ-1              | 4,05   | 6,45  |
| СЭВА 7 + Ст-3          | 0  | 1,70  | ПЭВД-168+2% ФДМИ+ ЧЖ-1      | 6,10   | 6,45  |
| ПЭНД-289 + Ст-3        | 2,30   | 1,70  | ПЭВД-168 + 1,5% ФДМИ + ЧЖ-1 | 6,50   | 6,45  |
| ПЭНД слабокисл + Ст-3  | 2,35   | 1,70  | ПЭНД+0,5%ДХ+ЧЖ-1            | 2,20   | 6,45  |
| ПЭНД + Ст-3            | 3,60   | 1,70  | ПЭВД-168 + 4% ФДМИ + ЧЖ-1   | 7,10   | 6,45  |
| ПЭВД-168+Ст-3          | 4,05   | 1,7   | ПЭВД-168+ 1%ФДМИ +ЧЖ-1      | 8,00   | 6,45  |
| ПЭНД+2%ДХ+ Л90         | 0,60   | 8,4   | ПЭНД+2%ДФП+титан            | 7,60   | 0,90  |
| ПЭНД+1,5%ДХ+ Брож-1    | 2,10   | 3,3   | ПЭВД-168 + 1% ФДМИ + титан  | 8,00   | 0,90  |

Модификация СЭВА полиизоцианатом усиливает основность поверхности до значения  $D = -4$  при 6%-ном содержании ПИЦ Это обусловлено тем, что ПИЦ, вводимый в качестве промотора адгезии, во-первых, сам содержит

функционально-активные группы основного характера и во-вторых, при гидролизе ПИЦ влагой воздуха могут образовываться карбаминные кислоты, которые легко теряют  $\text{CO}_2$  с образованием аминов и мочевины

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что, как и в случае полиэпоксидов, D чувствителен к изменению химической природы и состава полиолефинового покрытия

Интересен тот факт, что для полиолефиновых Пк, как и для полиэпоксидов, наблюдается аналогичная связь диаметра дефекта при катодном отслаивании и приведенного параметра кислотности (рисунок 4) В данном случае также в интервале  $\Delta D$  от 0

– 2,2 ( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup>, когда разница в параметрах кислотности незначительная, наблюдается слабое адгезионное взаимодействие, поскольку диаметр дефекта от максимален наблюдаемого уменьшается до ~20 мм (с учетом начального), т.е. приблизительно в  $e=2,72$  раз. Начиная с  $\Delta D \approx 3$  и по мере его дальнейшего возрастания диаметр дефекта все ближе приближается к начальному, что означает отсутствие отслаивания и соответственно сильное адгезионное взаимодействие. Обобщенная зависимость описывается аналогичной экспонентой вида

$$D = D_0 + A \exp(-\beta \Delta D),$$

где параметры  $D_0$ , A и  $\beta$  имеют тот же физический смысл, что и в первом случае и равны, соответственно 5 мм, 48 мм и ~ 0,5

Различный временной диапазон эксперимента на стойкость к катодному отслаиванию, а также значительные различия в физико-механических свойствах полиэпоксидных и полиолефиновых Пк (уровень остаточных напряжений и т.д.) не позволяют обобщить связь D и  $\Delta D$  для всех изученных систем. В то же время, аналогичный характер данной связи для материалов различной структуры свидетельствует в пользу универсального характера данного подхода

Наилучшая адгезионная способность, оцененная по стойкости к катодному отслаиванию, наблюдается для адгезионных соединений

титан (термообработанный) — ПЭВД-168, модифицированный ФДМИ ( $\Delta D=6,65$ ),

титан (термообработанный) — ПЭНД, модифицированный дифенилопропаном ( $\Delta D=6,3$ ),

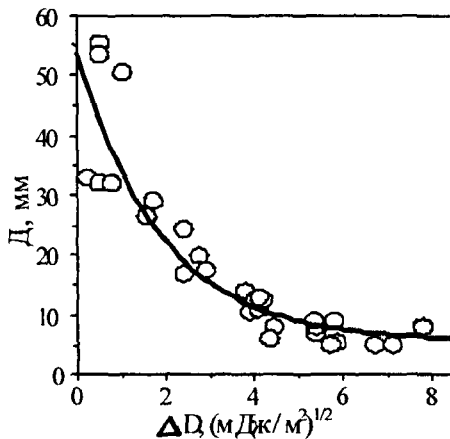


Рис 4 -Зависимость диаметра дефекта от  $\Delta D$  адгезионных пар полиолефиновое Пк – металл

латунь Л62 — ПЭНД, модифицированный ДХ ( $\Delta D=7,8$ ),  
 жесть марки ЧЖ-1 — ПЭНД, модифицированный ДХ ( $\Delta D=5,8$ )

На сегодняшний день важно уметь правильно определять параметр кислотности для любых твердых гладких поверхностей, влиять на данный параметр в целях усиления адгезионного взаимодействия в соединениях полимер — металл и применять знание этого параметра для прогнозирования межфазного взаимодействия в реальных интересующих системах. Данные задачи с успехом могут быть решены с применением кислотно-основного подхода. Это подтверждается проведенными исследованиями, направленными на решение задачи улучшения адгезионного взаимодействия между контактирующими фазами. Полученные результаты могут быть полезны при конструировании конкретных систем покрытий на металле с использованием каучуков, полиолефинов и полиэпоксидов.

Осуществлена практическая реализация результатов работы. На Бугульминском механическом заводе успешно проведены испытания полиолефинового адгезива для двухслойного заводского покрытия стальных труб, рецептура которого оптимизирована с использованием кислотно-основного подхода. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

*Таблица 4- Результаты заводских испытаний двухслойного заводского полиэтиленового покрытия с полиолефиновым адгезивом*

| Показатель  | Фактические данные  |  | Норма по техническим требованиям АК «Транснефть» |      |
|---|---|--|--|------|
|   | Базовая рецептура ( $\Delta D=2,8$ (мДж/м <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup> ) | Оптимизированная рецептура ( $\Delta D=4,9$ (мДж/м <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup> ) |  |      |
| Площадь катодного отслаивания покрытия после 30 суток испытаний при температурах, см <sup>2</sup> | (20±5)°C  | 6,7  | 3,2  | 5,0  |
|   | (40±5)°C  | 9,5  | 7,4  | 10,0 |
|   | (60±5)°C  | 21,4   | 11,5   | 15,0 |

**Примечание:** Диаметр труб, толщина стенки — 114x4,5 мм. Температура экструзионной переработки материалов адгезив — 160-180°С, полиэтилен — 200-220°С. Температура нагрева трубы — 200-220°С. Изолировано три трубы. Испытаниям подвергались образцы, вырезанные из катушек покрытых труб. Испытания проводились по ГОСТ Р 51164.

Как следует из результатов, представленных в таблице 4, предлагаемый вариант адгезива полностью соответствует техническим требованиям

АК «Транснефть» в отличие от базовой рецептуры Намечены мероприятия по промышленному внедрению предложенного адгезива

## ВЫВОДЫ

1 Впервые оценены термодинамические (свободная поверхностная энергия и ее составляющие) и кислотно-основные (параметр кислотности по методу Э Бергер) характеристики более пятидесяти поверхностей полимерных материалов и металлов Полученные результаты могут быть использованы как справочный материал при прогнозировании адгезионной способности различных систем покрытия на основе полиэпоксидов и полиолефинов (полиэтилен, сополимеры этилена с винилацетатом)

2 Выявлены зависимости адгезионной способности, оцениваемой по стойкости к катодному отслаиванию, от приведенного параметра кислотности для различных металл-полимерных систем на основе полиэпоксидов и полиолефинов, показан их общий характер и предложено математическое описание

3 На основе выполненных исследований установлены рецептуры эпокси-аминных и полиолефиновых композиций с наилучшей адгезионной способностью к различным металлам

4 Осуществлена практическая реализация результатов работы На Бу-гульминском механическом заводе успешно проведены испытания полиолефинового адгезива для двухслойного заводского покрытия стальных труб, рецептура которого оптимизирована с использованием кислотно-основного подхода

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ СТАТЬЯХ.

1 Кустовский, В Я Кислотно-основные взаимодействия и адгезионная способность в системе эпоксидное покрытие – металл / В Я Кустовский, И А Старостина, О В Стоянов // Журнал прикладной химии -2006 -Т 79 - Вып 6 -С 940-943

2 Старостина И А Изменения поверхностных энергетических и кислотно-основных характеристик эпоксидных покрытий в присутствии реакционноспособного модификатора / И А Старостина, В Я Кустовский, Р М Гарипов, О В Стоянов // Лакокрасочные материалы и их применение - 2006 - №8 - С 34-39

3 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 2-7

4 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

5 Кустовский, В Я Влияние кислотно-основных взаимодействий на формирование адгезионных соединений эпоксидных композиций с металлами /В Я Кустовский, И А Старостина, О В Стоянов // Клеи Герметики Технологии -2005 -№12 -С 2-4

6 Старостина И А Влияние состава эпоксидной грунтовки на ее кислотно-основные и адгезионные свойства / И А Старостина, О В Стоянов, Р М. Гарипов, В Я Кустовский //Вестник Казанского технологического университета -2006 -№1 -С 140-145

7 Бурдова, Е В Измерение поверхностно-энергетических характеристик синтетических каучуков и их модификаторов / Е В Бурдова, Е С Нефедьев, В Я Кустовский, А В Чернов, А Е Заикин, О В Стоянов // «Структура и динамика молекулярных систем» Сб статей - М, 2004 -Вып 11 -С 150-153.

8 Кустовский, В Я Поверхностно-энергетические характеристики и параметры кислотности трехслойных антикоррозионных покрытий / В Я Кустовский, И А Старостина, Р М Хузаханов, О В Стоянов // «Структура и динамика молекулярных систем» Сб статей - М, 2004 -Вып 11 -С 365-368

Соискатель



Кустовский В

Заказ № 283

Тираж 80 экз

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г. Казань, ул К Маркса, д 68