

Я. Я. АВОТИНЫШ
Рижский технический университет

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ НА ВОДОСТОЙКОСТЬ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Надежность и долговечность полимерных покрытий в значительной мере определяются их адгезионными свойствами. Наиболее распространенным направлением создания полимеров с повышенными адгезионными характеристиками является введение в их состав различных реакционноспособных функциональных групп. Особенно это важно при использовании в качестве полимерного покрытия полиолефинов, отличающихся низкой адгезионной способностью.

Направленный синтез химически модифицированных полимеров с заранее заданными адгезионными свойствами представляет собой сложную задачу, включающую как разработку методов синтеза, так и технологические вопросы их производства.

Технологически более простым и в то же время достаточно эффективным способом улучшения адгезионных свойств полиолефинов является введение в полимерную основу специальных адгезионных промоторов — низкомолекулярных веществ, содержащих функциональные группы, обладающие высокой реакционной способностью к поверхностным соединениям металлов. При этом промоторы адгезии должны обладать технологической совместимостью с полиолефином и не оказывать сильного отрицательного влияния на его свойства. В качестве таких веществ рекомендуется использовать соединения, содержащие эпоксидные, акрилатные, изоцианатные, карбоксильные и др. группы [1—3].

Более высокий положительный эффект позволяет получить адгезионные промоторы бифункционального характера, т. е. содержащие функциональные группы двух типов, что обеспечивает взаимодействие одновременно с поверхностью металла и полимерной основой.

Поэтому было изучено влияние низкомолекулярных добавок на адгезионные характеристики и водостойкость полиолефиновых защитных покрытий.

Методика работы

В качестве полимерного адгезива использовался полиэтилен низкой плотности (ПЭ) марки 15803-20. Металлическим субстратом служила электрохимически обезжиренная стальная фольга марки 08 КП толщиной 75 мкм. Полимерный адгезив получали термопластичным смешением с последующим прессованием адгезива толщиной 500 мкм. Адгезионные образцы типа металл—полимер—металл получали термическим контактированием [4]. Адгезионную прочность определяли методом расслаивания на динамометре ZM-40.

Предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли по стандартным методикам. Об устойчивости адгезионных соединений к воздействию воды судили по изменению значений сопротивления расслаиванию образцов при различной продолжительности их экспозиции в воде при 20 °С.

Обсуждение результатов

Кинетика изменения адгезионной прочности системы ПЭ—сталь (рис. 1) показывает, что модифицирование ПЭ аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) приводит к существенному увеличению адгезионной прочности соединений. При этом с изменением содержания АГЭ в ПЭ общий характер кинетических зависимостей практически не меняется и имеет слабо выраженный максимум при продолжительности контактирования приблизительно 0,3 кс. Положительный эффект АГЭ наблюдается при весьма низком его содержании в ПЭ и достигает максимума в пределах 0,5—1,5 масс. проц. (рис. 2). Особенно следует отметить, что применение АГЭ позволяет значительно снизить (на 40—60 °С) температуру адгезионного контактирования (рис. 2). Кроме того, наблюдается существенное увеличение стабильности адгезионной прочности при контакте с водой (табл.).

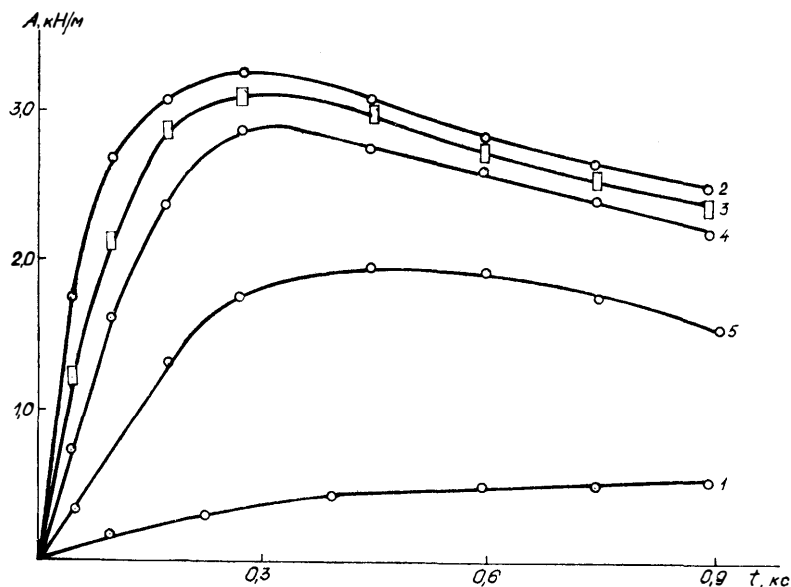


Рис. 1. Изменение значений сопротивления расслаиванию (А) от продолжительности термического контактирования t : температура контактирования -160°C , содержание аллилглицидилового эфира, масс. проц.:

1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1; 5 — 3.

Характеристики адгезионных композиций

Т а б л и ц а

Промотор адгезии (0,5 масс. %)	Сопротивление расслаиванию			Свойства композиции	
	исходная	После выдержки в воде (час)		Относительная деформация, %	Прочность при растяжении, МПа
		250	1000		
Без промотора	0,6	0	0	500	15,0
Винил-2-пиролидон	3,3	1,6	0,7	400	16,0
Глицидилметакрилат	2,6	1,9	1,3	500	16,5
Аллилглициловый эфир	2,9	2,7	2,4	450	17,5

Примечание: продолжительность контактирования — 0,3 кс; температуры контактирования: в случае АГЭ и ВП — 140°C , в остальных — 160°C .

Аналогичные эффекты наблюдаются также при использовании в качестве добавок винил-2-пиролидона (ВП) и глицидилметакрилата (ГМА).

При этом композиции на основе ВП отличаются наибольшими значениями исходной адгезионной прочности, но весьма слабой водостойкостью. Очевидно, это можно объяснить тем, что неподеленная пара электронов при *N* атоме может обеспечивать достаточно прочное исходное адгезионное взаимодействие, однако для обеспечения высокой водостойкости необходимо гидролитически стойкое химическое взаимодействие на границе раздела фаз.

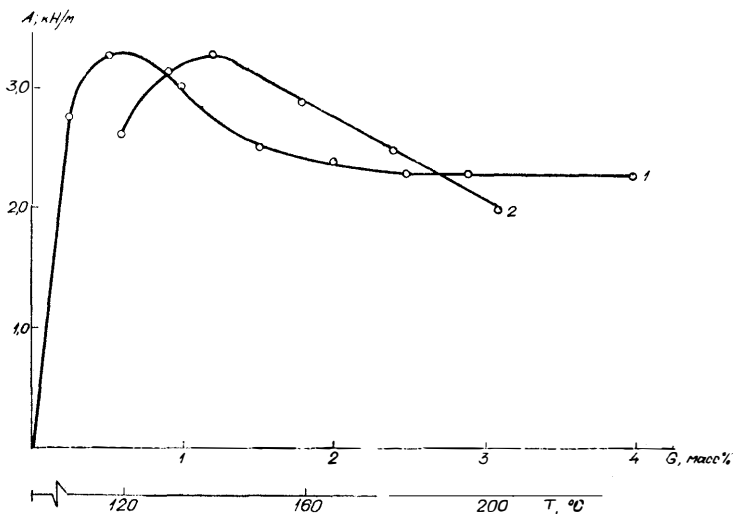


Рис. 2. Зависимости изменения значений сопротивления расслаиванию (A) от содержания аллилглицидинового эфира (1) и температуры контактирования (2):
1 — температура контактирования — 140 °C; 2 — содержание промотора — 0,5 масс. проц.

При введении в ПЭ промоторов адгезии наблюдается некоторое изменение основных физико-механических показателей. Прирост значений предела прочности и снижение деформационных показателей, очевидно, обуславливаются прививкой молекул модификатора к макромолекулам ПЭ. В неболь-

шой степени могут протекать также и процессы пространственного структурирования.

По возрастанию положительного влияния на водостойкость исследованные модификаторы можно расположить в следующий ряд: винил-2-пиролидон, глицидилметакрилат, аллилглицидиловый эфир.

Наблюдаемые закономерности можно объяснить строением молекул прототора и типом функциональных групп. Молекула АГЭ содержит эпоксидную группу, способную образовать гидроролитически устойчивые межфазные связи с поверхностью стального субстрата [5]. Винильная группа, в свою очередь, в условиях термоокислительного контактирования может обеспечить прививку молекулы АГЭ к макроцепям ПЭ. Кроме того, линейное строение молекулы и наличие эфирной связи обуславливают повышенную гибкость молекулы АГЭ, тем самым уменьшая остаточные напряжения в граничных слоях и снижая стерические затруднения при образовании межфазных связей. Молекула ГМА имеет в своем составе эпоксидную и метакрилатную группы. Эти группы, по всей вероятности, обеспечивают сильное межфазное взаимодействие на границе полимер—металл. Однако затруднены процессы взаимодействия этого модификатора с неполярными и химически инертными макромолекулами ПЭ.

Наличие винильной группы в молекуле ВП может обеспечивать прививку к макромолекулам ПЭ. Неподделенные пары электронов у атомов азота и кислорода обуславливают высокие начальные значения адгезионной прочности, однако гидроролитически быстро разрушаются. Кроме того из-за циклического строения молекулы ВП не обладают сродством к полимерной основе; при хранении наблюдается миграция ВП на поверхность адгезива.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. — М.: Химия, 1984. — 224 с.
2. Веселовский Р. А. Регулирование адгезионной прочности полимеров. — Киев: Наук. думка, 1988. — 176 с.
3. Притыкин Л. М., Кардашев Д. А., Вакула В. Л. Мономерные клеи. — М.: Химия, 1988. — 176 с.
4. Калнинь М. М., Карливан В. П., Бракере Р. Р. Об определении адгезии наполненных минеральными наполнителями композиций полиэтилена к стали методом расслаивания // Модификация полимерных материалов: Сб. науч. тр. — Рига: Зинатне, 1967. — С. 53—58.
5. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. — М.: Химия, 1974. — 392 с.