

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 5

УДК 541.64:547.672

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АНТРАЦЕНА С СИНТЕТИЧЕСКИМИ СМОЛАМИ В-III И КБКВ И О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЕГО В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ СТЕПЕНИ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

*Гачковский В. Ф., Голосова Л. В.*

С целью изучения адгезионных свойств методом электронного зонда были сняты спектры люминесценции толстых и тонких слоев синтетических смол В-III, КБКВ и ингибирующего состава И-5 на железе и стекле. Показана активность смол по отношению к антрацену. Возникающее вначале между смолами и антраценом взаимодействие физического характера постепенно переходит в химическое. В граничащем слое физическое взаимодействие между смолой и антраценом ослабевает. Степень ослабления зависит от прочности контакта с твердым телом. Адгезионная прочность характеризуется сдвигом полос и отношением их интенсивностей в спектре антрацена. Показана возможность составления калибровочных графиков для оценки адгезионной прочности.

В работе сообщаются некоторые результаты, которые были получены при изучении адгезионных свойств синтетических смол В-III, КБКВ и ингибирующего состава И-5 методом электронного зонда [1–3]. Смолы предназначены для защиты поверхности металла от атмосферной коррозии, а также защиты стекловолокнистой арматуры от действия щелочей. Ингибирующий состав применяется для повышения коррозионной стойкости металла и как комплексообразующий агент с поверхностной ржавчиной на металле.

Эпоксибурановая смола В-III содержит эпоксидную диановую смолу ЭД-5, эпоксидную смолу № 89, фуриловый спирт и полиэтиленполиамин в количестве 46,3; 28,3; 11,9 и 10 вес. ч. соответственно. Метакриловая смола КБКВ состоит из мономера АСТ-1 (смесь метилметакрилата и метакриловой кислоты 10 вес.ч.), фурилового спирта (20 вес. ч.), смолы ЭД-5 (5 вес. ч.) и метакрилового сополимера (тройной сополимер метилакрилата, метакрилата и метакриловой кислоты, 15 вес. ч.). Ингибирующий состав И-5 содержит поливинилацетатную эмульсию (ПВА), фуриловый спирт, фосфатирующий раствор (№ 336) и поверхностно-активные вещества в количестве 20; 5; 60 и 0,1 вес. ч. соответственно [4].

Электронным зондом служил чистый антрацен, который вводили в полимерные композиции в кислотном растворе в количестве 0,2% от их веса. В качестве твердых тел использовали стальные (сталь 20) и стеклянные пластины размером 20×20 мм. Полимер с примесью антрацена наносили на чистую поверхность пластины тонким и толстым слоем и выдерживали при комнатной температуре в течение 4 суток. Толщина тонкого покрытия, на свойствах которого сказывалось взаимодействие полимера с твердой поверхностью, составляла 15–20 мкм. Толщина толстых покрытий подбиралась такой, чтобы на свойствах их внешних поверхностей не сказывалось влияние границы раздела с твердым телом. Оптические (люминесцентные) свойства таких поверхностей были тождественны свойствам полимера, невзаимодействующего с твердым телом.

Спектры люминесценции даны с учетом поправок на спектральную чувствительность установки. Возбуждение производилось светом лампы ПРК-2, пропущенным через светофильтр УФС-4.

Перечисленные выше смолы и ингибирующий состав сами по себе, без примеси антрацена, обладают достаточно интенсивной собственной люминесценцией, распространяющейся на всю видимую область спектра (рис. 1).

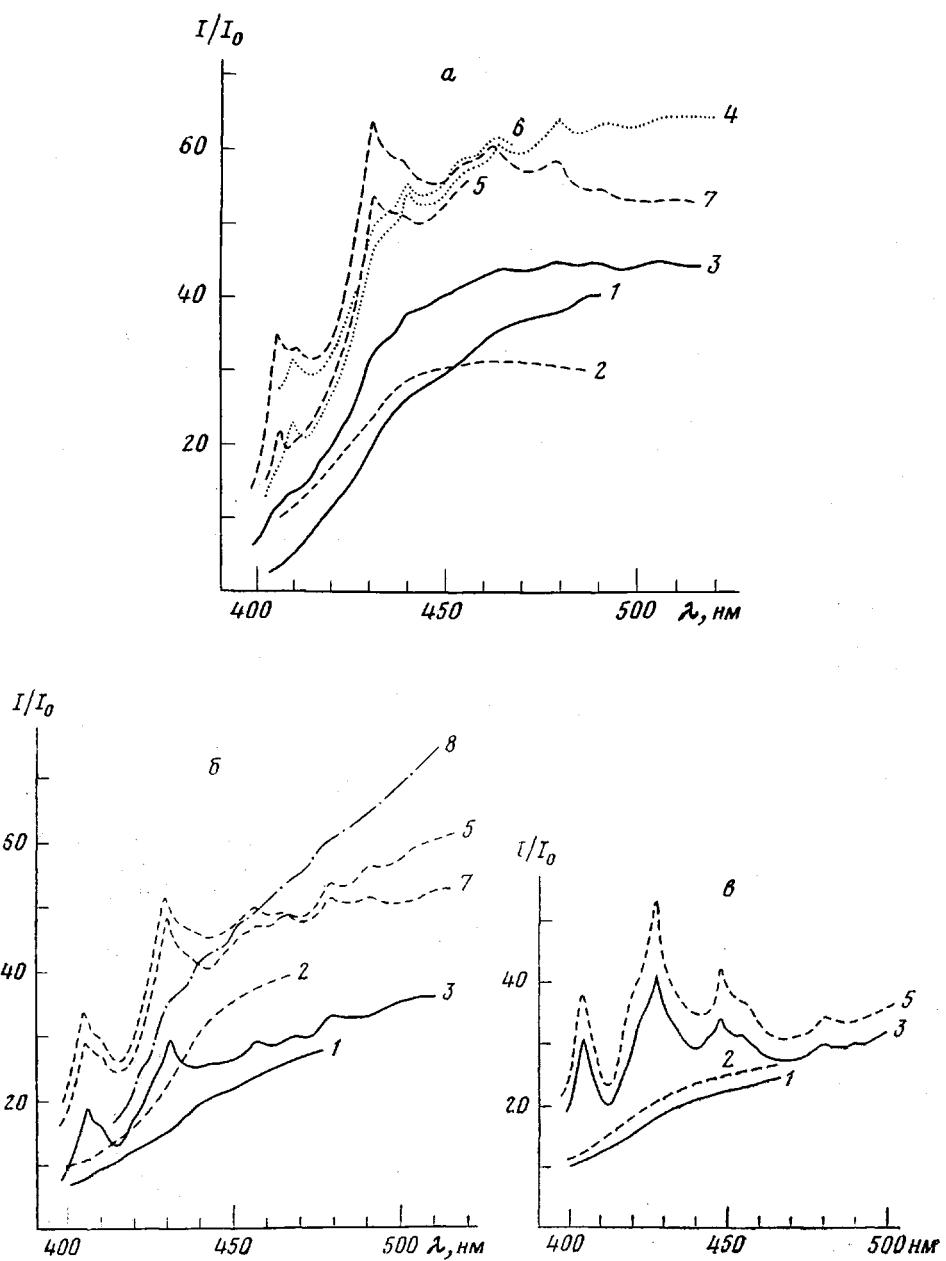


Рис. 1. Спектры люминесценции смол В-III (а), КБКВ (б) и ингибирующего состава И-5 на стали (в)

1 — чистая, толстый слой; 2 — чистая, тонкий слой; 3 — с антраценом, толстый слой; 4 — с антраценом, тонкий (15—20 мкм) слой на стали; 5 — с антраценом, тонкий (10 мкм) слой на стекле; 6 — с антраценом, тонкий (15—20 мкм) слой на стекле; 7 — с антраценом, тонкий (10 мкм) слой на стекле; 8 — с антраценом, тонкий слой (10 мкм) на стали через 2 месяца

Когда к ним добавлен антрацен, на фоне их люминесценции в коротковолновой области появляются характерные изменения в структуре спектра. В случае ингибирующего состава И-5 в этой области отчетливо виден хорошо выраженный спектр антрацена. В случае смолы КБКВ полосы люминесценции антрацена видны хуже, а в случае смолы В-III об их присутствии в спектре этой полимерной композиции можно только догадываться по небольшим инфлексиям, выступающим в контуре спектра (рис. 1, а, спектр 3). О том, что эти инфлекции являются следами полос

спектра антрацена, говорит ряд фактов. Видно, например, что в спектре В-III+A \* интенсивность люминесценции в коротковолновой области, где находятся инфлексии, сильно увеличена по сравнению со спектром чистой смолы (рис. 1, а, спектры 1 и 3). Кроме того, инфлексии в спектре В-III+A лежат в области тех же длин волн, что и полосы антрацена в спектрах КБКВ+А и И-5+А (рис. 1, б и в). Хорошо видно также, что на месте этих инфлексий в спектре тонкого слоя отчетливо видны небольшие пики полос люминесценции антрацена (рис. 1, а, спектры 4 и 6). Такое усиление интенсивности полос спектра антрацена в тонких слоях наблюдается и у полимеров КБКВ+А и И-5+А, в спектрах тонких покрытий которых как на стали, так и на стекле интенсивность полос люминесценции антрацена становится больше (рис. 1, б и в).

Почти полное исчезновение полос люминесценции антрацена в спектре несвязанной с твердым телом смолы В-III+A свидетельствует о сильном взаимодействии молекул антрацена с В-III, образующих, по-видимому, очень прочный комплекс с этой полимерной композицией; об этом свидетельствует и большой сдвиг его полос в сторону длинных волн. На физический характер связи на первом этапе этого взаимодействия несомненно указывает появление полос люминесценции антрацена при переходе от толстого слоя В-III+A (в котором электронная оболочка молекулы настолько искажена взаимодействием со смолой, что исчезает даже характерный спектр его) к тонкому, где электронная оболочка молекулы антрацена в определенной мере обратимо восстанавливается. Особенно хорошо это видно, когда с появлением в спектре тонкого слоя ясных очертаний полос антрацена, в спектре еще более тонкого слоя (до 10 мкм) одновременно со значительным усилением интенсивности происходит и большой сдвиг их в сторону коротких длин волн (рис. 1, а, спектры 5 и 7).

Усиление интенсивности спектра антрацена в тонких слоях легко объясняется ослаблением взаимодействия между полимерными композициями В-III, КБКВ и И-5 и молекулами антрацена вследствие возникновения на границе раздела более прочной связи между смолой и активными центрами твердого тела подложки.

Как показывает опыт, с течением времени полосы антрацена в спектрах смолы В-III+A исчезают и в тонких слоях. То же (рис. 1, б, спектр 8) происходит и в спектре КБКВ+А как в тонком, так и в толстом слоях, но медленнее. По-видимому, этот последний этап взаимодействия, в который с течением времени переходит первоначальное взаимодействие физического характера, является следствием уже химической реакции между полимерами В-III и КБКВ и антраценом. Ввиду того, что в данном случае исчезает спектр антрацена, т. е. нарушается система конъюгированных связей, эта реакция протекает много сложнее, чем присоединение к полимерной цепи молекулы антрацена с замещением ее водородного атома в положении 9, изученное в работе [5]. В спектре композиции И-5+А спектр антрацена с течением времени остается неизменным.

Относительную прочность взаимодействия молекулы антрацена с полимерными композициями В-III, КБКВ и И-5 можно оценить по величине сдвига полос его спектра в сторону длинных волн. Из таблицы, где дано изменение основных параметров спектра антрацена при его введении в указанные выше смолы, видно, например, что для В-III+A сдвиг отдельных полос в спектре антрацена неодинаков. Для 0-0-перехода он равен 455 см<sup>-1</sup> относительно положения той же полосы в спектре его раствора (ксилол), для второй — сдвиг больше (697 см<sup>-1</sup>), для третьей — он еще больше (793 см<sup>-1</sup>), а четвертая полоса своего положения в спектре не изменяет. Если для оценки относительной прочности связывания антрацена с данными полимерами выбрать вторую полосу как более интенсивную и ясно выраженную, то величины сдвигов этой полосы в полиме-

\* А — антрацен.

рах В-III, КБКВ и И-5 оказываются равными 697, 244 и 55 см<sup>-1</sup> соответственно.

Кроме сдвига в спектре толстых слоев наблюдается и некоторое увеличение интенсивности колебательных полос люминесценции антрацена относительно интенсивности 0—0-перехода. Особенно чувствительной в этом отношении оказывается тоже полоса первого колебательного подуровня. Как и сдвиг, увеличение интенсивности этой полосы имеет наибольшее значение для смолы В-III и наименьшее — в случае ингибирующего сост-

**Положение и относительные интенсивности полос люминесценции антрацена в спектре полимерных матриц В-III, КБКВ и И-5**

Матрица	Характеристика слоя	Положение полос * (ν, см <sup>-1</sup> )			Интенсивность полосы II относительно полосы I **
		I	II	III	
В-III	Толстый слой	24390,2	22701,7	21528,5	1,35
	Тонкий слой на стали	24600,2	23148,1	21551,7	2,38
	Тонкий слой на стекле	24600,2	23148,1	21551,7	1,63
КБКВ	Толстый слой	24630,5	23164,2	21834,0	1,23
	Тонкий слой на стали	24630,5	23201,8	21834,0	1,42
	Тонкий слой на стекле	24630,5	23201,8	21834,0	1,27
И-5	Толстый слой	24703,5	23353,5	22321,4	1,14
	Тонкий слой на стали	24721,8	23375,4	22321,4	1,24
		24844,7	23408,2	22321,4	1,10

\* Положение полосы IV — 20833,3 см<sup>-1</sup>.

\*\* Относительные интенсивности даны с поправкой на собственную люминесценцию полимерных матриц.

тава И-5 (таблица). Увеличение интенсивности боковых полос спектра антрацена относительно интенсивности 0—0-перехода, таким образом, тоже дает представление о прочности связывания его с данными смолами и может служить для относительной ее оценки.

Все перечисленные факты указывают на сильное взаимодействие антрацена с В-III, наступающее уже при их смешивании, на меньшее — с КБКВ и на сравнительно незначительное — с И-5. Причины разной реакционной способности рассматриваемых полимеров по отношению к антрацену естественно искать в их химическом составе, а именно в их функциональных группах. Из В-III и КБКВ только В-III содержит группы —NH<sub>2</sub> и —Cl. Кроме того, В-III содержит большее количество групп —OH и —CH—CH—, чем КБКВ. Ингибирующий состав И-5 не имеет ни тех, ни

других групп. Карбоксильные группы содержат только КБКВ и И-5. Считается, что эти функциональные группы не все прореагировали в массе и сохраняют активность во времени. Поэтому большую активность смолы В-III к антрацену, а также меньшую активность композиции КБКВ, которая в конечном итоге медленнее, но тоже реагирует с ним, естественно отнести в основном за счет групп —NH<sub>2</sub>, —Cl, —OH и —CH—CH—

Группы —COOH и  $\text{HC} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{O} —$  следует исключить из рассмотрения, так как богатый ими ингибирующий состав И-5 по отношению к антрацену неактивен (рис. 1, в, спектр 3).

Сильное взаимодействие между синтетическими смолами и антраценом, казалось бы, делает невозможным применение его в качестве электронного зонда в этих случаях. Однако на первом этапе развивающегося

с течением времени взаимодействия, пока еще не исчезли ясно выраженные полосы антрацена в спектре тонких слоев смол, можно сделать целый ряд интересных заключений.

Как видно из таблицы и рисунков, положение полос антрацена в спектрах при переходе от толстого слоя к тонкому (при приближении к границе раздела) изменяется мало. Так, первая электронно-колебательная полоса в спектре антрацена, находящегося в смоле КБКВ, смещается в сторону коротких длин волн только на  $38 \text{ см}^{-1}$ , в спектре ингибирующего состава И-5 — на  $22 \text{ см}^{-1}$ . Исключением является только покрытие В-III+A, где в тонком слое полосы спектра антрацена оказываются значительно смещенными в сторону коротких длин волн (вторая полоса на  $446 \text{ см}^{-1}$ ). Это может происходить по той же причине, что и усиление интенсивности спектра антрацена в тонких слоях. Действительно, при большей прочности связи активных центров этой смолы с поверхностью стали и стекла должна нарушаться и ослабевать более слабая (на начальном этапе взаимодействия) ее связь с молекулами антрацена, что и приводит к сдвигу его полос люминесценции в более коротковолновую область спектра, т. е.— назад к расположению их в спектре молекул антрацена, электронная оболочка которых менее искажена взаимодействием. Таким образом, сдвиг в сторону коротких длин волн указывает на более сильную адгезионную связь смолы В-III с поверхностью стекла и стали, чем ее связь (на начальном этапе взаимодействия) с молекулами антрацена. Надо полагать, что во всех наблюдаемых явлениях, отличающих полимерную композицию В-III от других композиций (наибольший сдвиг в сторону длинных волн полос люминесценции антрацена в объеме, обратный большой сдвиг их в тонком слое и другие явления, указывающие на большую активность этой смолы по отношению как к антрацену, так и к поверхности стали и стекла), большую роль играют аминогруппы и Cl, так как присутствием только этих активных центров в своей структуре данная композиция отличается от композиций КБКВ и И-5, для которых указанные явления не имеют места.

В работе [6] при изучении акриловых полимеров было показано, что с изменением степени адгезии наблюдается относительное изменение интенсивностей полос спектра антрацена, применявшегося в качестве электронного зонда. Как видно из таблицы, относительное изменение интенсивности полос спектра антрацена наблюдается и в спектрах В-III+A, КБКВ+A и И-5+A. Можно видеть, например, как при переходе от толстого слоя к тонкому у каждого из этих полимеров в спектре антрацена увеличивается интенсивность полос электронно-колебательного перехода ( $\sim 430 \text{ нм}$ ) относительно полосы 0—0-перехода ( $\sim 405 \text{ нм}$ ). Для того чтобы сопоставить эти увеличения интенсивности с прочностью контакта полимеров с поверхностью твердого тела, была измерена их адгезионная прочность на стали 20: для полимеров В-III, КБКВ и И-5 она составила 22,7; 7,4 и  $3,7 \text{ кГ/см}^2$  соответственно. Хорошо видно, что увеличение интенсивности максимума  $\sim 430 \text{ нм}$  тем больше, чем больше адгезионная прочность. Поэтому, пользуясь данными таблицы, сразу можно сказать, что адгезионная прочность ингибирующего состава И-5 на стали мала. Невелика и адгезионная прочность смолы КБКВ на стекле. Адгезионная прочность смолы КБКВ на стали много меньше очень большой адгезионной прочности на этой поверхности смолы В-III. Адгезионная прочность смолы В-III на стекле меньше, чем на стали. Таким образом, по изменению интенсивности полосы электронно-колебательного перехода относительно интенсивности 0—0-перехода можно оценивать прочность контакта полимеров с данной поверхностью. Однако при такого рода оценках адгезионной прочности надо всегда помнить, что точность оценки сильно зависит от качества покрытия и его толщины. Для точной оценки необходимо, чтобы покрытия были равномерны, а толщина тонкого слоя строго одинакова.

Пользуясь данными об адгезионной прочности и данными таблицы, можно найти зависимость адгезионной прочности на стали 20 от приращений интенсивности первой электронно-колебательной полосы антрацена в спектре граничащего слоя ( $\sim 430 \text{ нм}$ ) относительно интенсивности той же полосы в объеме. Зависимость эта (рис. 2), являясь калибровочным графиком, позволяет оценивать степень адгезионной прочности любого полимера на поверхности стали 20. Для этого достаточно, имея такой график, измерить указанное выше приращение интенсивности полосы первого подуровня в спектре люминесценции антрацена, введенного в полимер. Такие калибровочные графики могут быть получены для любой другой поверхности и служить для оценки адгезионной прочности на ней. Однако опыт показывает, что адгезионная способность смол В-III и КБКВ с течением времени сначала растет, а затем понижается. Так, например, по данным В-III на стали, прочность образца, находящегося в атмосфере до 90 суток, растет и достигает  $32 \text{ кГ/см}^2$ , а затем понижается.

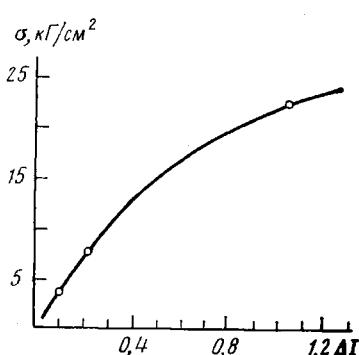


Рис. 2. Адгезионная прочность полимерных матриц  $\sigma$  как функция приращения интенсивности первого колебательного подуровня относительно уровня электронного перехода в спектре люминесценции примесного антрацена

а затем понижается. После 365 суток — уже  $20 \text{ кГ/см}^2$ . Такое изменение адгезионных свойств, по-видимому, обусловлено влиянием на эти полимерные композиции внешних факторов: колебаний температуры, влажности, инсолиации и др., вызывающих различные процессы на границе раздела фаз, причем внешняя среда оказывает на адгезионную прочность различных покрытий различное влияние. У каждой полимерной композиции адгезионная прочность изменяется со временем по своей, присущей данной композиции, закономерности, а функциональная зависимость, представленная на рис. 2, вследствие этого постепенно искажается и перестает служить своему назначению.

Таким образом, даже в том случае, когда молекула, служащая электронным зондом (как в нашем случае антрацен), связывается с полимерной матрицей настолько сильно, что характерный спектр люминесценции практически исчезает в ее объеме, имеется возможность оценки адгезионной прочности полимера на поверхности твердого тела. Не меньший интерес представляет возможность по изменению спектра люминесценции электронного зонда следить в этом случае за тонкими процессами, разыгрывающимися на границе раздела полимер — твердое тело.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XII 1977

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт по строительству магистральных  
трубопроводов Мингазстроя СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Oster, Y. Nishijima, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 313, 1960.
2. Ю. П. Егоров, Е. Г. Мойся, И. А. Арьев, Теорет. и эксперим. химия, 3, 772, 1967.
3. В. В. Лаврентьев, И. В. Воронин, Коллоидн. ж., 36, 163, 1974.
4. Л. В. Голосова, Авт. свид. 475381; Бюлл. изобретений, 1975, № 27. Авт. свид. 595351; Бюлл. изобретений, 1978, № 8.
5. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. М. Котон, Ж. физ. химии, 31, 1532, 1957.
6. И. В. Воронин, Кандидатская диссертация, Москва, НИКФИ, 1974.

ON THE INTERACTION OF ANTHRACENE WITH V-III AND KBKV  
GRADE SYNTHETIC RESINS AND A POSSIBILITY  
OF USING IT AS AN ELECTRON PROBE FOR THE ESTIMATION  
OF A DEGREE OF THEIR ADHESIONAL STRENGTH

*Gachkovsky V. F., Golosova L. V.*

S u m m a r y

For the purpose of studying adhesional properties using the method of electron probe, the luminiscence spectra of thick and thin layers of V-III and KBKV grade synthetic resins and an 1-5 grade inhibitive compound on iron and wood are obtained. The activity of resins with respect to anthracene is shown. An interaction of a physical character, at first appearing between resins and anthracene, gradually transits into a chemical one. A degree of weakening depends on a strength of the contact with the solid body. Adhesional strength is characterized by a shift of the bands and by a ratio of their intensity in the anthracene spectrum. A possibility is shown to derive the calibration charts to estimate the adhesional strength.

---