



004617905

На правах рукописи

Сечко

Сечко Екатерина Владиславовна

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
ПОЛИОЛЕФИНОВ

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2010

16 ДЕК 2010

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
Хозин Вадим Григорьевич
доктор технических наук,
Галиханов Мансур Флоридович

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский технический университет», г. Волгоград

Защита состоится « 29 » декабря 2010 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан « 26 » ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Смеси полимеров широко используются для получения материалов и изделий различного назначения. Это относится и к смесям полиолефинов, которые применяются, в частности, как адгезионные материалы в технологии антикоррозионной изоляции трубопроводов. В ранее выполненных работах исследованы адгезионные и структурно-механические характеристики ряда полиолефиновых композиций: бинарных смесей сополимеров этилена и винилацетата с различным содержанием винилацетатных звеньев друг с другом и с полиэтиленом, оптимизирован состав композиций. В частности, было показано, что при смешении полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) в присутствии минерального наполнителя (талька) происходит экстремальное возрастание прочности адгезионного соединения смесевой полимерной композиции с металлом (сталь) по сравнению с исходными материалами. Позднее было показано, что при смешении СЭВА с различным содержанием винилацетатных звеньев друг с другом также реализуется синергический эффект – наблюдается экстремальное повышение прочности адгезионного соединения с металлом при наполнении тальком. Причины такого поведения композиций были рассмотрены, однако нерешенным остается вопрос влияния структуры композиции (с точки зрения природы дисперсионной среды и дисперсной фазы) на адгезионную прочность в системе адгезив - субстрат. Выявление такой связи и расширение спектра исследуемых материалов даст дополнительные возможности оптимизации их состава как с технической, так и с экономической точек зрения и позволит расширить ассортимент адгезионных материалов.

Таким образом, **целью настоящей работы** явилось исследование влияния состава и структуры смесевых полиолефиновых композиций на их адгезионные свойства.

Для достижения поставленной цели решались следующие взаимосвязанные задачи:

1. На примере подробно описанных в литературе с точки зрения адгезионных и структурно-механических характеристик смесей «сополимеры этилена с винилацетатом (с различным содержанием винилацетатных звеньев) – полиэтилен низкой плотности» выявить связь между их структурой (с точки зрения природы дисперсионной среды и дисперсной фазы) и адгезионной способностью. Расширить спектр исследуемых композиций для выявления общности полученных закономерностей.
2. Выявить связь между составом композиций, физико-механическими характеристиками, параметрами, характеризующими интенсивность межфазных (кислотно-основных) взаимодействий и характером разрушения адгезионных соединений.
3. Осуществить практическую реализацию результатов работы.

Научная новизна работы:

- Получены концентрационные зависимости адгезионных и физико-механических свойств смесевых композиций: сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом – полиэтилен высокого давления, сополимер этилена с бутилакрилатом – полиэтилен высокого давления, сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом – сополимеры этилена с винилацетатом, сополимеры этилена с винилацетатом – сополимер этилена с бутилакрилатом, сополимер этилена с бутилакрилатом – сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом (всего 14 смесей).
- Обнаружен синергический эффект, заключающийся в значительном положительном отклонении величины прочности при отслаивании от аддитивных значений. Для систем «(сополимеры этилена с винилацетатом + полиэтилен высокого давления) – эпоксидная грунтовка» он составил 25-100%, для систем «(сополимеры этилена с

винилацетатом и малеиновым ангидридом + сополимеры этилена с винилацетатом) – сталь) - 70-110%.

- Выявлена связь между структурой и адгезионными свойствами композиций. Адгезионная прочность определяется, в первую очередь, природой дисперсионной среды бинарной смеси. Показано, что при адгезионном типе отрыва характеристик, определяющей прочность адгезионного соединения, может служить приведенный параметр кислотности, при когезионном – работа разрушения материала.

Практическая значимость работы: на основании полученных результатов предложены смешанные композиции на основе смесей сополимеров этилена с винилацетатом и сополимеров этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом в качестве адгезива для антикоррозионной изоляции стыковых соединений стальных трубопроводов. Данные композиции успешно прошли лабораторные испытания на ООО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР» (г.Новокуйбышевск) и рекомендованы к промышленному внедрению в качестве адгезивов с повышенной теплостойкостью.

Апробация работы Результаты работы докладывались на XII всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2005), III Всероссийской конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2006), XI и XIII Международных конференциях молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань 2006, 2009), V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2005), XXXIX научной конференции студентов и аспирантов Чувашского государственного университета имени И.И. Ульянова (Чебоксары, 2005).

Публикации. По материалам диссертации имеется 10 публикаций (в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК).

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов и приложения; работа изложена на 142 стр., содержит 65 рисунков, 6 таблиц и библиографию из 249 источников.

Автор благодарит к.т.н. Р.М.Хузаханова и к.т.н. И.А.Старостину за участие в руководстве отдельными разделами работы.

Объекты и методы исследования В качестве основных объектов исследования были выбраны: полиэтилены высокого давления (ПЭВД) марок 15313-003, 11503-070 (ГОСТ 16337-77), сополимеры этилена с винилацетатом марок СЭВА 11104-030 (СЭВА-111, 7%ВА), СЭВА 11306-075 (СЭВА-113, 14%ВА), СЭВА 11507-375 (СЭВА-115, 22%ВА), СЭВА 11808-1750 (СЭВА-118, 29%ВА), содержащие различные количества сложнотермических групп, производства ОАО «Сэвилен» (ТУ 6-05-1636-97), сополимеры этилена с винилацетатом Evatane марок 20-20 (СЭВА-20, 20%ВА), 28-05 (СЭВА-28, 28%ВА), тройные сополимеры этилена с малеиновым ангидридом (1,5%) и различным содержанием винилацетата марок Orevac 93-07 (СЭВАМА-14, 14%ВА) и 93-05 (СЭВАМА-28, 28%ВА), сополимер этилена и бутилакрилата марки Lotryl 35 BA 320 (СЭВА, 35%БА). В ряде композиций в качестве наполнителя использовали тальк. В качестве подложки для адгезионных испытаний были использованы металлические пластинки (сталь 3) размером 100*20*2 мм. В качестве эпоксидной грунтовки использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20, отвержденный триэтилентетрамином.

Смеси полиолефинов получали смешением в расплаве на лабораторных вальцах. Образцы для испытаний получали горячим прессованием.

В работе использованы методы растворимости компонента смеси в селективном растворителе (хлороформ), оценки адгезионной прочности (отслаивание под углом 180°), оценки физико-механических показателей, дифференциальной сканирующей калориметрии, атомно-силовой микроскопии. Параметр кислотности D определяли по методу Э.Бергер: по уравнению Оуэнса-Вэнгта строили график в координатах $(\gamma_i^{ab}/\gamma_i^d)^{1/2} - W_a/2(\gamma_i^d)^{1/2}$ (где γ_i^{ab} и γ_i^d – кислотнo-основная и дисперсионная составляющие свободной

поверхностной энергии (СПЭ) тестовых жидкостей, W_a – 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 γ_s^d и γ_s^{ab} представляет собой среднегеометрическую аппроксимацию полной СПЭ. Далее вычисляли значения γ_s^{ab} из взаимодействия с каждой из 2-х тестовых кислот Льюиса и 2-х тестовых оснований. Используемые тестовые кислоты и основания имеют попарно весьма близкие значения γ_s^{ab} и γ_s^d (фенол и анилин, глицерин и формамид). При отсутствии кислотно-основного взаимодействия данные пары имели бы приблизительно одинаковые углы смачивания исследуемой поверхности и значения γ_s^{ab} . Различие в значениях γ_s^{ab} для кислот и оснований, рассчитываемое по формуле:

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

что даст меру кислотности поверхности и представляет собой параметр кислотности. Приведенный параметр кислотности ΔD , представляющий собой абсолютную разницу параметров кислотности адгезива и субстрата, вычисляется по формуле

$$\Delta D = |D_{\text{покрытие}} - D_{\text{субстрат}}|$$

Влияние структуры смесей этиленовый сополимер-полиэтилен на их адгезионную прочность

В качестве базового объекта исследования выбраны системы ПЭВД+СЭВА, так как они описаны в литературе с точки зрения оценки их адгезионных и физико-механических свойств. Кроме того, для них построены фазовые диаграммы, дающие представление о совместимости ПЭВД и СЭВА с различными молекулярными характеристиками и содержанием винилацетатных звеньев. В результате проведенных исследований были получены концентрационные зависимости прочности при отслаивании (А) смесей ПЭВД-153 и СЭВА с содержанием винилацетатных групп 7-29% по отношению к стали и эпоксидной грунтовке, а также концентрационные зависимости физико-механических характеристик и растворимости исследуемых материалов в селективном растворителе.

Оценку растворимости в селективном растворителе является удобным способом изучения концентрационных диапазонов, в которых компоненты смеси играют роль дисперсионной среды, дисперсной фазы, или оба компонента имеют непрерывные фазы (область обращения фаз). Концентрационные зависимости растворимости системы ПЭВД-153 – СЭВА-115 (интегральная и по отношению к общему содержанию растворимого компонента) показаны, в качестве примера, на рис.1.

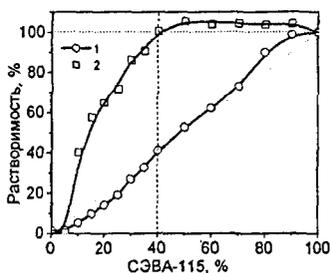


Рис. 1. Концентрационная зависимость растворимости для смеси ПЭВД-153 – СЭВА-115: 1 – интегральная растворимость, 2 – растворимость по отношению к общему содержанию растворимого компонента

Приведенная зависимость позволяет определить концентрационные диапазоны, в которых один из компонентов смеси (в данном случае СЭВА) является дисперсионной средой (непрерывной фазой). Концентрационные зависимости растворимости для систем ПЭВД-153 с СЭВА-111, СЭВА-113 и СЭВА-118 имеют аналогичный вид, меняется лишь диапазон, в котором адгезионно активный компонент (СЭВА) образует непрерывную фазу. Точно оценить область непрерывности фазы ПЭВД и область обращения фаз в данном эксперименте не представлялось возможным, так как для этого необходимо подобрать растворитель, который растворяет ПЭВД, но не растворяет СЭВА. Однако такой растворитель при температуре растворения ПЭВД будет растворять и СЭВА. Поэтому мы можем надежно оценить лишь область непрерывной фазы СЭВА и начало области обращения фаз.

С уменьшением содержания винилацетатных звеньев в ряду смесей ПЭВД-СЭВА-118, ПЭВД-СЭВА-115, ПЭВД-СЭВА-113, ПЭВД-СЭВА-111 концентрационная область непрерывности фазы, образованной СЭВА, сужается. Превышение растворимости более 100% может свидетельствовать о том, что ПЭ существенно лучше растворяется в СЭВА, чем СЭВА в ПЭВД (данные А.Е.Чалых с сотр.), поэтому ПЭВД, растворенный в СЭВА, также растворяется в хлороформе.

Как известно, соотношение вязкостей расплавов полимеров при смешении влияет на образование структуры смеси. Была измерена эффективная вязкость для исследуемых полиолефинов при разных скоростях сдвига и при температуре 130°C. Полученные данные согласуются со значениями ПТР, измеренными по стандартной методике при 190°C – чем выше вязкость, тем ниже ПТР. Этот результат позволяет использовать стандартную величину ПТР для выявления связи между структурными и реологическими характеристиками смесей. Следует ожидать, что чем выше разница в ПТР между ПЭВД и СЭВА, тем шире концентрационный диапазон, в котором менее вязкий компонент образует непрерывную фазу, то есть является дисперсионной средой. Такая связь представлена в таблице 1.

Таблица 1. Связь реологических и структурных характеристик исследуемых смесей.

Смесь	$ \Delta ПТР $, г/10мин 190°C	Диапазон содержания СЭВА, в котором он образует дисперсионную среду, %
ПЭВД-СЭВА-118	203,7	35-100
ПЭВД-СЭВА-115	27,5	40-100
ПЭВД-СЭВА-113	9,6	45-100
ПЭВД-СЭВА-111	2,1	70-100

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что увеличение разности в вязкости ведет к увеличению концентрационного диапазона, в котором менее вязкий компонент образует непрерывную фазу.

Концентрационные зависимости A исследуемых смесей к стали и эпоксидной грунтовке представлены на рис. 2. Зависимости адгезионной прочности к металлу для смесей ПЭВД + СЭВА-113, 115 и 118 имеют S-образный вид, за исключением системы ПЭВД-СЭВА-111. Для этой системы изменение A близко к аддитивному. Полученный результат можно объяснить тем, что СЭВА-111 образует непрерывную фазу только при 70% содержании сополимера. Максимальные значения A для остальных систем (с положительным отклонением величин от аддитивных значений) реализуются в диапазоне концентраций СЭВА, при которых, он, как «адгезионно активный» компонент, образует непрерывную фазу. Для всех систем характерен визуально адгезионный характер отрыва. Это связано с низкой интенсивностью межфазного взаимодействия в выбранных условиях эксперимента. Прочность адгезионного соединения складывается из собственно адгезионной и деформационной составляющих. Собственно адгезия, в данном случае, является лимитирующим фактором и определяет характер разрушения.

Интенсивность межфазного взаимодействия полимера и металла возможно интерпретировать в рамках адсорбционной теории адгезии, на основе которой развивается теория кислотно-основных взаимодействий между составляющими адгезионного соединения. Удобной с практической точки зрения мерой кислотности (основности) компонентов адгезионного соединения является параметр кислотности D , а также приведенный параметр кислотности $|\Delta D|$, представляющий собой модуль разницы между параметрами кислотности адгезива и адгеренда.

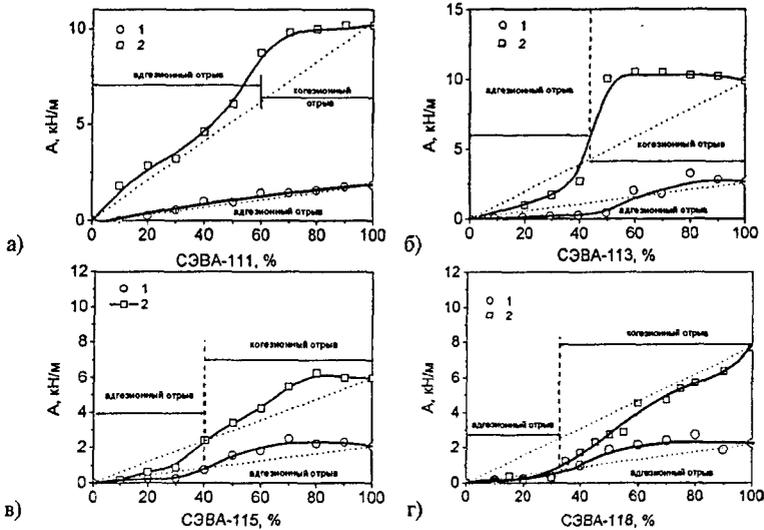


Рис. 2. Концентрационные зависимости прочности адгезионного соединения для смесей ПЭВД-153 – СЭВА: 1 - адгезионная прочность соединения со сталью, 2 - адгезионная прочность соединения по отношению к отвержденной эпоксидной грунтовке: а) ПЭВД-153 – СЭВА-111; б) ПЭВД-153 – СЭВА-113; в) ПЭВД-153 – СЭВА-115; г) - ПЭВД-153 – СЭВА-118

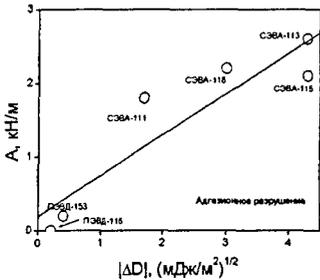


Рис.3. Связь А и $|\Delta D|$ для СЭВА и ПЭВД.

Оценены величины D для СЭВА и ПЭВД. Связь А и $|\Delta D|$ для исходных материалов представлена на рис.3. Как следует из представленных данных, наблюдается согласие между величинами А и приведенного параметра кислотности с коэффициентом корреляции $k=0,92$.

Таким образом, А к стали смесей ПЭВД-СЭВА определяется компонентом, образующим непрерывную фазу. При этом максимальные значения А реализуются при наибольшем $|\Delta D|$.

Результаты оценки А систем полиэтилен – адгезив (ПЭВД-СЭВА) – эпоксидная грунтовка, представленные на рис. 2, в целом согласуются с данными для систем полиэтилен – адгезив – сталь, но имеют ряд особенностей.

Максимальные значения А также реализуются для смесей в области составов, при которых СЭВА образует дисперсионную среду (непрерывную фазу). Но, во-первых, наблюдается более значительный рост А с увеличением содержания СЭВА в смеси. Во-вторых, S-образный характер кривых наблюдается только для полимерных пар ПЭВД-СЭВА-111, ПЭВД-СЭВА-113, ПЭВД-СЭВА-115 (рис.2). Следует отметить, что в области преобладающих концентраций ПЭВД в исследуемых смесях разрушение носит адгезионный характер, т.е. реализуется по границе адгезив – эпоксидная грунтовка. Однако в области концентрационного диапазона, в котором фаза СЭВА непрерывна, характер отрыва является когезионным. Для смеси ПЭВД-СЭВА-118 (рис.2) переход от адгезионного отрыва к когезионному также происходит при образовании СЭВА-118

непрерывной фазы. Но, в отличие от описанных выше, рост A с увеличением концентрации сополимера сопровождается отрицательным отклонением значений адгезионной прочности от аддитивных во всем концентрационном диапазоне. Когезионный характер разрушения систем с эпоксидным адгерендом можно объяснить тем, что $|\Delta D|$ для этих систем выше. Следовательно, в этих случаях величина непосредственно адгезионной прочности на межфазной границе больше когезионной прочности адгезива и именно он разрушается в процессе испытаний. Отрицательное отклонение концентрационной зависимости A от аддитивных значений для системы с СЭВА-118 обусловлено тем, что смесь ПЭВД – СЭВА-118 характеризуется минимальной совместимостью. Это сказывается на деформационно-прочностных свойствах композиций: модуле упругости E , разрушающем напряжении при растяжении σ , относительно удлинении при разрыве ϵ и удельной работе разрушения w . Если для смесей ПЭВД с СЭВА-111 (СЭВА-113, СЭВА-115) характерны зависимости, близкие к аддитивным, то для смеси ПЭВД – СЭВА-118 наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности у относительного удлинения при растяжении, а также удельной работы разрушения, вплоть до появления минимума. Это говорит о низкой межфазной адгезии и находится в качественном согласии с изменением A .

Таким образом, A исследуемых смесей к стали и эпоксидной грунтовке обусловлена наличием и концентрацией полярных винилацетатных групп в СЭВА, которые взаимодействуют с функциональными группами адгеренда по кислотно-основному механизму. Заметный рост A начинается в области обращения фаз, максимальные значения A как к стали, так и к эпоксидной грунтовке, наблюдаются в области преобладающих значений СЭВА, когда он образует непрерывную фазу. В случае систем со стальным субстратом адгезионная составляющая недостаточна для образования относительно прочного адгезионного соединения, поэтому разрушение носит визуально адгезионный характер и идет по границе адгезив - сталь. В случае эпоксидной подложки наблюдается больший рост прочности адгезионного соединения, что обусловлено ростом разницы в параметрах кислотности контактирующих поверхностей при переходе от стали к эпоксидной грунтовке. Когезионная прочность материала становится меньше адгезионной составляющей, и разрушение носит когезионный характер. Для исследуемых смесей A к эпоксидной грунтовке (в полной мере) и к стали (в целом) согласуется с графиком растворимости – на участке, где СЭВА образует непрерывную фазу, A максимальна. Переход от адгезионного характера разрушения к когезионному при выбранных условиях формирования адгезионного контакта определяется природой субстрата, определяющего интенсивность межфазного взаимодействия.

Для более убедительного доказательства высказанных предположений мы расширили ряд изучаемых объектов (ПЭВД-115, СЭВА-20, СЭВА-28, СЭБА, СЭВАМА-14, СЭВАМА-28). Чтобы сделать результаты более наглядными, время формирования контакта было уменьшено, таким образом, влияние контактных термоокислительных процессов было практически исключено. Концентрационные зависимости растворимости исследуемых смесей (интегральные и по отношению к общему содержанию растворимого компонента) аналогичны зависимостям, полученным в предыдущей группе смесей с отечественными сополимерами.

По аналогии с предыдущей группой смесей была измерена эффективная вязкость от скорости сдвига при температуре измерения 130°C для исследуемых полиолефинов. Полученные данные также согласуются со значениями ПТР – чем выше вязкость, тем ниже ПТР. ПТР измеряли по стандартной методике при 190°C и при температуре смешения компонентов 125 °C. В таблице 2 представлена связь ПТР и структурных характеристик исследуемых смесей при температурах измерения 190°C и 125°C.

Таблица 2. Связь реологических и структурных характеристик исследуемых смесей при температуре измерения ПТР 190°C и 125°C

Смесь	$ \Delta ПТР $, г/10мин 190°C	$ \Delta ПТР $, г/10мин 125°C	Диапазон содержания СЭ, в котором он образует дисперсионную среду, %
ПЭВД-115 – СЭБА	298	16,44	40-100
ПЭВД-115 – СЭВАМА-28	173	13,02	40-100
ПЭВД-115 – СЭВА-20	13	1,19	50-100
ПЭВД-115 – СЭВА-28	0,5	0,51	50-100
ПЭВД-115 – СЭВАМА-14	3,5	0,06	(40)* 70-100**

* По данным метода растворимости компонента смеси в селективном растворителе

** По данным метода атомно-силовой микроскопии

Полученные данные также подтверждают, что чем больше разница в вязкости компонентов, тем ранее менее вязкий компонент образует непрерывную фазу. Однако в данной группе смесь СЭВАМА-14 + ПЭВД-115 выглядит исключением. Можно предположить, что полученный результат обусловлен тем, что для данной композиции реализуется матричная структура (обе фазы полностью непрерывны) при рассматриваемых соотношениях компонентов в смеси. Это дает возможность полностью раствориться растворимому компоненту, в то время как дисперсионную среду он образует при более высоких концентрациях. Данное предположение подтверждается результатами, полученными с помощью метода атомно-силовой микроскопии. На полученной фотографии, для системы ПЭВД-115 – СЭВАМА-14 в точке с содержанием СЭВАМА-14 равным 40%, т.е. в точке в которой А перестает быть нулевой, видно, что смешанные полимеры образуют две непрерывные фазы: ПЭВД-115 и СЭВАМА-14. Мы предположили, что дисперсионная среда сополимером начинает образовываться чуть позже, когда А достигает аддитивных значений. Поэтому была сделана фотография еще одной точки в данной системе – 70% СЭВАМА-14. На фотографии видно, что «островки» дисперсной фазы возвышаются над растворимой дисперсионной средой, то есть СЭВАМА-14 является дисперсионной средой.

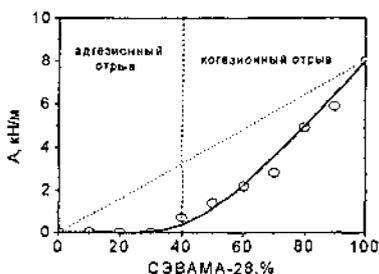


Рис. 4. Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью для смеси ПЭВД-115–СЭВАМА-28

Концентрационная зависимость А со сталью для смеси ПЭВД-115–СЭБА аналогична – когезионный отрыв в области, где СЭБА образует непрерывную фазу и адгезионный отрыв в остальном концентрационном диапазоне. Графики концентрационных зависимостей А для обеих систем ниже аддитивных значений, как и их физико-механические свойства, что можно объяснить низкой межфазной адгезией несовместимых компонентов вследствие высокого содержания поллярных звеньев в сополимерах. Таким

Что касается результатов исследования А, то для систем ПЭВД-115–СЭБА и ПЭВД-115–СЭВАМА-28, то есть систем с менее прочным «адгезионно активным» компонентом и наибольшим приведенным параметром кислотности, наблюдается когезионный характер разрушения в диапазоне, когда сополимер образует непрерывную фазу. На рис.4 представлена концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью для смеси ПЭВД-115–СЭВАМА-28. В области обращения фаз и непрерывной фазы ПЭВД-115 А падает до нуля (рис. 4). Прочностные характеристики СЭВАМА-28 в несколько раз выше характеристик СЭБА, соответственно и его А выше.

образом, для обеих систем при содержании сополимера 40-100% непрерывную фазу образует менее вязкий компонент.

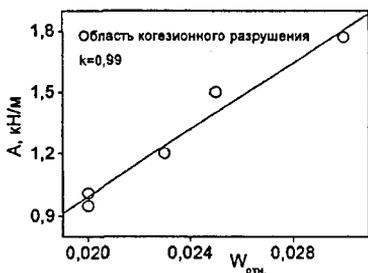


Рис. 5. Корреляционная зависимость прочности адгезионного соединения от удельной работы разрушения для смеси ПЭВД-115 - СЭВА.

Для систем ПЭВД-115-СЭВА-20 и ПЭВД-115-СЭВА-28 наблюдается адгезионный характер отрыва в выбранных условиях формирования адгезионного контакта. Концентрационная зависимость A со сталью для смеси ПЭВД-115 - СЭВА-20 представлена на рис. 6. Концентрационная зависимость A для второй смеси аналогична. С уменьшением содержания ПЭВД-115 в композиции A растет аналогично вышеописанным системам ПЭВД-153 - СЭВА. Концентрационные зависимости физико-механических свойств для систем ПЭВД-115-СЭВА-20 и ПЭВД-115-СЭВА-28 несколько различаются, однако в условиях адгезионного разрушения и невысоких значений A лимитирующим фактором является межфазное взаимодействие, характеризуемое приведенным параметром кислотности, имеющим невысокую величину.

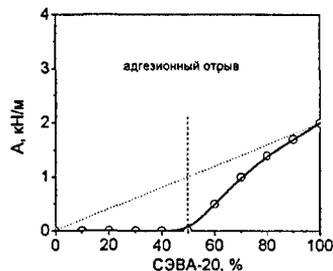


Рис. 6. Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью для смеси ПЭВД-115 - СЭВА-20

Значения A для систем с СЭВА-20, СЭВА-28 и СЭВА составляют $\approx 2 \text{ кН/м}$, однако у СЭВА наблюдается адгезионный характер отрыва, а у СЭВА - когезионный. Для СЭВА при взаимодействии со сталью характерен более высокий приведенный параметр кислотности, но СЭВА имеет низкие физико-механические свойства. В данном случае адгезионная прочность превышает когезионную, в результате чего реализуются невысокие значения A при когезионном характере разрушения. СЭВА-20 и СЭВА-28 имеют высокие физико-механические показатели и небольшой приведенный параметр кислотности, поэтому когезионная прочность превышает адгезионную.

Особенностью системы ПЭВД-115-СЭВАМА-14 в данной группе смесей является наибольшая величина A со сталью при адгезионном характере отрыва (рис. 7). Это объясняется как высоким значением приведенного параметра кислотности, так и высокими прочностными свойствами сополимера. В данном случае следует предположить, что адгезионный характер разрушения при величинах A , близких к таковым для СЭВАМА-14 в условиях когезионного характера отрыва, обусловлен близостью адгезионной и когезионной составляющих A , и изменение условий

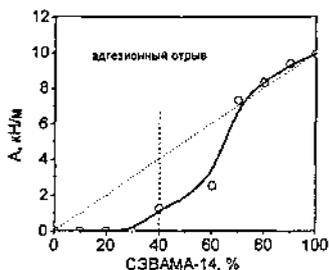


Рис. 7. Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью для смеси ПЭВД-115 – СЭВАМА-14

кислотности полимера (по отношению к конкретному адгеренду), который образует непрерывную фазу.

Адгезионная прочность к стали бинарных смесей этиленовых сополимеров

Представляло интерес исследовать смеси других сополимеров этилена с точки зрения влияния состава и структуры смеси на прочность адгезионного соединения. В качестве сополимеров были выбраны СЭВА-20, СЭВА-28, СЭБА, СЭВАМА-14 и СЭВАМА-28. Предварительно было показано, что характер зависимостей концентрационных зависимостей А для наполненных тальком и не наполненных смесей одинаковый. Поскольку предполагалось дальнейшее практическое использование композиций, в состав вводили 10% масс. талька для усиления прочности адгезионного соединения.

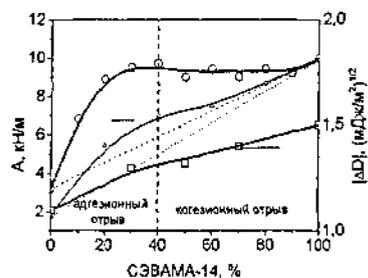


Рис. 8. Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью и приведенного параметра кислотности для смеси СЭВА 20 – СЭВАМА-14

формирования контакта (увеличение времени) приведет к реализации когезионного отрыва. Что же касается характера кривой концентрационной зависимости А для данной системы, то переходный участок кривой от нулевых значений к высоким обусловлен тем, что в данном диапазоне непрерывны как фаза ПЭВД, так и фаза СЭВАМА-14, о чем свидетельствуют данные метода атомно-силовой микроскопии.

Таким образом, величина А определяется полимером, образующим дисперсионную среду в адгезионной композиции. Характер отрыва при отслаивании композиции зависит от конкурирующего влияния физико-механических показателей и приведенного параметра

кислотности полимера (по отношению к конкретному адгеренду), который образует непрерывную фазу.

Адгезионная прочность к стали бинарных смесей этиленовых сополимеров

Представляло интерес исследовать смеси других сополимеров этилена с точки зрения влияния состава и структуры смеси на прочность адгезионного соединения. В качестве сополимеров были выбраны СЭВА-20, СЭВА-28, СЭБА, СЭВАМА-14 и СЭВАМА-28. Предварительно было показано, что характер зависимостей концентрационных зависимостей А для наполненных тальком и не наполненных смесей одинаковый. Поскольку предполагалось дальнейшее практическое использование композиций, в состав вводили 10% масс. талька для усиления прочности адгезионного соединения.

На рис.8 представлены зависимости А и приведенного параметра кислотности для смеси СЭВА-20 – СЭВАМА-14. Как следует из представленных данных, при увеличении содержания СЭВАМА-14 до 40% адгезионная прочность растет со значительным превышением аддитивных значений. При этом характер отрыва является адгезионным. При достижении содержания СЭВАМА-14 40%, значения А практически не меняются, а характер отрыва становится когезионным. При этом физико-механические свойства во всем диапазоне практически одинаковы (за исключением модуля упругости). Однако приведенный параметр кислотности растет, соответственно, он и является определяющим фактором роста А на том участке кривой, где характер отрыва адгезионный. После

достижения 40%-ного содержания СЭВАМА-14 в композиции $[\Delta D]$ продолжает расти, но на усилие отслаивания это уже практически не влияет. Это можно объяснить тем, что при содержании СЭВАМА-14 40-100% адгезионная составляющая становится больше когезионной прочности материала. На основании приведенных ранее данных о смене характера разрушения при образовании непрерывной фазы «адгезионно активным»

компонентом, мы предполагаем, что, СЭВАМА-14 образует непрерывную фазу в данном диапазоне.

Таким образом, изменение A в данном случае определяется следующими факторами. Рост приведенного параметра кислотности, α , следовательно, интенсивности адгезионного взаимодействия, ведет к увеличению A . Зависимости A и приведенного параметра кислотности систем СЭВА-20 – СЭВАМА-28 и СЭВА-28–СЭВАМА-28 аналогичны таковым (рис.8) для смеси СЭВА-20–СЭВАМА-14.

Близость значений A при переходе от адгезионного разрушения к когезионному определяется соотношением адгезионной и когезионной составляющих (при их близости). Можно видеть (рис.7), что для СЭВАМА-14 при отсутствии наполнителя и отличном режиме формирования также имеет место адгезионный характер отрыва при аналогичных высоких значениях A .

Для системы СЭВА-28–СЭВАМА-28 имеет место особенность, заключающаяся в том, что концентрационный диапазон, в котором непрерывную фазу, судя по виду экспериментальной кривой A , образует СЭВАМА-28, несколько увеличивается (30-100%). Это, как и в предыдущих случаях, можно объяснить увеличением разности эффективных вязкостей. В таблице 3 приведена разность ПТР при 190°C и 125°C исследуемых полимерных пар и предполагаемые концентрации (оцененные по концентрационным зависимостям A), при которых менее вязкий компонент образует непрерывную фазу.

Таблица 3. Связь реологических и предполагаемых структурных характеристик исследуемых смесей при температуре измерения ПТР 190°C и 125°C

Смесь	$ \Delta ПТР $, г/10мин 190°C	$ \Delta ПТР $, г/10мин 125°C	Предполагаемый диапазон содержания менее вязкого СЭ, в котором он образует дисперсионную среду, %
СЭВА-28 – СЭВАМА-14	4	0,57	90-100
СЭВАМА-14 – СЭВА-20	9,5	1,13	60-100
СЭВА-20 – СЭВАМА-28	160	11,83	40-100
СЭВА-28 – СЭВАМА-28	173,5	13,53	30-100
СЭВА-28 – СЭВА	298,5	16,95	30-100

Для описанных систем (СЭВА-СЭВАМА) обнаружен синергический эффект, заключающийся в значительном положительном отклонении величины A от аддитивных значений на 70-110%. Подобный эффект также наблюдался для ряда систем (сополимеры этилена с винилацетатом + полиэтилен высокого давления) – эпоксидная грунтовка, с превышением аддитивных значений на 25-100%. Полученные результаты можно объяснить следующим образом: согласно литературным данным (А.Г. Сирота) аморфная часть «адгезионно активного» компонента, не участвовавшая в кристаллизации, концентрируется в тонком поверхностном слое, сформированном в контакте с твердой подложкой, и, таким образом, повышение концентрации полярных групп в адгезиве увеличивает вероятность образования его связей с субстратом.

На рис. 9 представлены зависимости A для смеси СЭВА-28–СЭВАМА-14. С ростом содержания СЭВАМА-14 A растет по зависимости, близкой к аддитивной, во всем концентрационном диапазоне. Переход от адгезионного отрыва к когезионному реализуется при 90%-ном содержании СЭВАМА-14. Что касается физико-механических свойств, то они незначительно зависят от состава. Удельная работа разрушения снижается при преобладающих содержаниях СЭВАМА-14, в то время как A растет. Данный результат является исключением в группе композиций СЭВА-СЭВАМА. По нашему мнению, он может быть объяснен следующим образом: именно у этих полиолефинов наименьшая разность эффективной вязкости и ПТР (как и для рассмотренной выше смеси ПЭВД-153 – СЭВА-111). Поэтому концентрационный диапазон непрерывной фазы

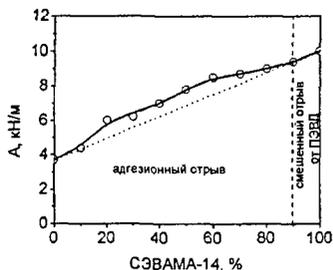


Рис. 9. Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью для смеси СЭВА-28 – СЭВАМА-14

Часть зависимостей физико-механических свойств для смеси СЭВА-СЭВА-28 имеет S-образный вид, т.е. наблюдается явно выраженное обращение фаз, другие ниже аддитивных. Прямо говорить по данным физико-механических свойств о диапазонах образования компонентами дисперсионной среды неправомерно. Однако, судя по предыдущим исследованиям смесей ПЭВД-СЭВА, чем больше разность вязкостей между компонентами смеси, тем шире концентрационный диапазон, в котором менее вязкий компонент образует непрерывную фазу. Смена характера отрыва с адгезионного на когезионный и отклонение ряда характеристик от аддитивных значений в отрицательную сторону говорит о низкой межфазной адгезии.

Исходя из этого, мы делаем предположение, что в диапазоне 30-100% содержания СЭВА он образует непрерывную фазу и определяет свойства смеси.

Таким образом, в отличие от описанных выше систем, где «адгезионно активный» компонент такой же прочный, как второй, или незначительно менее прочный, в данной системе прочностные характеристики различаются в 10-20 раз, а работа разрушения в 100 раз. Этим можно объяснить, что даже в диапазоне непрерывной фазы СЭВА с более высоким приведенным параметром кислотности А уменьшается (рис.10). Коэффициент корреляции А и удельной работы разрушения в области предполагаемого диапазона непрерывной фазы «адгезионно активного» компонента смеси (область когезионного разрушения) равен 0,974. Высокое значение коэффициента корреляции подтверждает тот факт, что в области когезионного отрыва СЭВА, образующий непрерывную фазу, определяет свойства адгезива. Соответственно, при переходе к непрерывной фазе СЭВА-28, ситуация меняется на противоположную.

В случае композиций СЭВАМА-28 – СЭВАМА-14 мы получаем величины А для смесей, равные таковым для исходных материалов, т.к. оба материала имеют одинаковые высокие значения А, близкие физико-механические свойства и одинаковое химическое строение, различаясь лишь по содержанию винилацетата.

Концентрационные зависимости адгезионных и деформационно-прочностных свойств смеси СЭВА – СЭВАМА-14 представлены на рис. 11. Экспериментальные данные, полученные для системы СЭВА – СЭВАМА-28, аналогичны.

«адгезионно активного» компонента для данной смеси меньше по сравнению с другими смесями и составляет 90-100%. В этом случае мы имеем широкую область обращения фаз. Уменьшение содержания СЭВА-28 сопровождается ростом А. Образование непрерывной фазы СЭВАМА-14 ведет к переходу от адгезионного отрыва к когезионному.

На рис.10 представлена концентрационная зависимость А и приведенного параметра кислотности для смеси СЭВА-28 – СЭВА. Когезионное разрушение реализуется при существенно меньших величинах А, чем адгезионное. Это связано с низкими физико-механическими свойствами СЭВА.

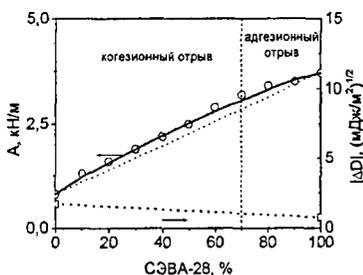


Рис. 10 Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью и приведенного параметра кислотности для смеси СЭВА-СЭВА-28

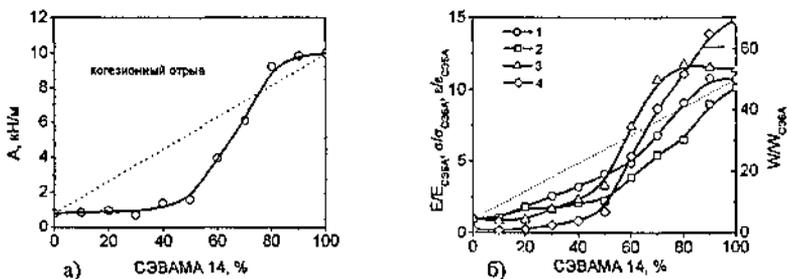


Рис. 11 Концентрационные зависимости свойств для смеси СЭБА - СЭВАМА 14
 а) Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со сталью для смеси; б) Концентрационные зависимости физико-механических свойств: 1 - модуль упругости, 2 - разрушающее напряжение при растяжении, 3 - относительное удлинение, 4 - удельная работа разрушения

Зависимость A для обеих систем имеет S-образный вид (рис.11): A растет с увеличением содержания СЭВАМА, характер разрушения когезионный. Приведенный параметр кислотности для всех сополимеров высокий. Физико-механические кривые имеют, как правило, ярко выраженный S-образный вид (или близкий к таковому), с отрицательным отклонением от аддитивности. Таким образом, A определяется деформационно-прочностными свойствами композиции. Сказанное подтверждается корреляцией A и удельной работы разрушения для системы СЭБА - СЭВАМА-14, представленной на рисунке 12 ($k=0,99$). Аналогичный результат получен для системы СЭБА - СЭВАМА-28.

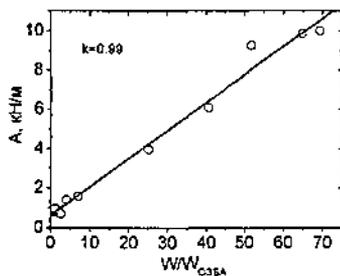


Рис. 12 Корреляционная зависимость адгезионной прочности от удельной работы разрушения для смеси СЭБА - СЭВАМА-14

Учитывая ранее описанные результаты, мы на основе оценки адгезионных свойств данных смесей предполагаем, что в диапазоне 0-50% СЭВАМА-14 непрерывную фазу образует СЭБА, а в диапазоне 70-100% - СЭВАМА-14. Для системы СЭБА-СЭВАМА-28 в диапазоне 0-60% СЭВАМА-28 непрерывную среду образует СЭБА, а в диапазоне 70-100% - СЭВАМА-28. Менее вязкий компонент образует непрерывную фазу в большем диапазоне, однако данные значения имеют приблизительный, оценочный характер.

Таким образом, в результате выполненных исследований показано, что величина A определяется полимером, образующим дисперсионную среду в адгезионной композиции. Характер отрыва при отслаивании композиции зависит от конкурирующего влияния физико-механических показателей и приведенного параметра кислотности полимера (по отношению к конкретному адгеренду), который образует непрерывную фазу.

С практической точки зрения это может означать следующее. При наличии соответствующего оборудования на линии наружной изоляции стальных труб возможно «разбавление» дорогого адгезива, представляющего собой, например, двойной или тройной этиленовый сополимер, например, менее дорогим полиэтиленом в соотношении, обеспечивающем непрерывность фазы «адгезионно активного» компонента. Учитывая, что разница в цене между ними многократна и с учетом того, что все высококачественные

адгезионные этиленовые сополимеры производятся за рубежом, такой подход может быть экономически привлекательным.

По заданию ООО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР» (г.Новокуйбышевск) разработаны смесевые композиции на основе смесей сополимеров этилена с винилацетатом и сополимеров этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом, которые предназначены для изоляции стыковых соединений труб с повышенной теплостойкостью. Результаты адгезионных испытаний разработанных систем, а также базовой заводской композиции для сравнения, проведенные в лаборатории ООО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР» (г.Новокуйбышевск) представлены в таблице 4.

Таблица 4. - Результаты испытаний термоплавких адгезивов

	Композиция 1		Композиция 2		Базовая композиция (заводская)		Норма по техническим требованиям ОАО Транснефть	
	20	60	20	60	20	60	20	60
Температура испытаний, °С	20	60	20	60	20	60	20	60
Усилие при отслаивании, Н/см	Более 100	Более 30	Более 100	Более 30	Более 100	Менее 20	Более 100	Более 25

Можно видеть, что предлагаемые композиции соответствуют требованиям теплостойкости адгезионного соединения, в отличие от базовой. Это делает их перспективными для практического использования.

ВЫВОДЫ

1. Получены концентрационные зависимости адгезионных и физико-механических свойств смесевых композиций: сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом – полиэтилен высокого давления, сополимер этилена с бутилакрилатом – полиэтилен высокого давления, сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом – сополимеры этилена с винилацетатом, сополимеры этилена с винилацетатом – сополимер этилена с бутилакрилатом, сополимер этилена с бутилакрилатом – сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом (всего 14 смесей).
2. Обнаружен синергический эффект, заключающийся в значительном положительном отклонении величины прочности при отслаивании от аддитивных значений. Для систем «(сополимеры этилена с винилацетатом + полиэтилен высокого давления) – эпоксидная грунтовка» он составил 25-100%, для систем «(сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом + сополимеры этилена с винилацетатом) – сталь» - 70-110%.
3. Выявлена связь между структурой и адгезионными свойствами композиций. Адгезионная прочность определяется, в первую очередь, природой дисперсионной среды бинарной смеси. Показано, что при адгезионном типе отрыва характеристикой, определяющей прочность адгезионного соединения, может служить приведенный параметр кислотности, при когезионном – работа разрушения.
4. Предложены смесевые композиции на основе смесей сополимеров этилена с винилацетатом и сополимеров этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом в качестве адгезива для антикоррозионной изоляции стыковых соединений стальных трубопроводов. Данные композиции успешно прошли лабораторные испытания на ООО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР» (г.Новокуйбышевск) и рекомендованы к промышленному внедрению в качестве адгезивов с повышенной теплостойкостью адгезионного соединения.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Старостина И.А. Влияние кислотно-основных свойств металлов, полимеров и полимерных композиционных материалов на адгезионное взаимодействие в металл-полимерных системах/ И.А.Старостина, Е.В. Бурдова, Е.В.Сечко, Р.М.Хузаханов, О.В.Стоянов// Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №3. – С.85-95.
2. Starostina I. A. Interaction of Adhesives in Metal–Polymer Systems in Acid–Base Approach. / I. A. Starostina, R. M. Khuzakhanov, E. V. Burdova, E. V. Sechko, and O. V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. - 2010. - Vol. 3. - No. 1. - pp. 26–31.
3. Сечко Е.В Исследование адгезионных материалов на основе модифицированного полиэтилена/ Е.В. Сечко, Р.М.Хузаханов, Я.В. Капицкая, Л.Ф.Стоянова, Р.Я.Дебердеев, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 5. – С.67-69.
4. Starostina I.A. Acid-base interactions and their role in forecasting of polymer composites adhesion properties/ I.A. Starostina, Y.I. Aleeva, E.V. Sechko, O.V. Stoyanov/ Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications. Nova Science Publishers. N-Y. - 2009. - pp.681-704.
5. Сечко Е. В. Влияние коллоидной структуры смесей полиолефинов на их адгезионную способность./ Е. В. Сечко, М. М. Макарова, О. В. Стоянов, Р. М. Хузаханов// V Кирпичниковские чтения: тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов. - 2009. – Казань. – С.266.
6. Сечко Е.В. Адгезионные композиции для использования в трехслойной конструкции защитного покрытия стальных труб/ Е.В. Сечко, Я.В. Капицкая, Э.Р. Мухамедзянова, Р.М. Хузаханов, О.В.Стоянов// XI Международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС». Материалы конф. – Казань. – 2005. – С. 193.
7. Сечко Е.В. Композиционные полимерные материалы для заводской антикоррозионной изоляции трубопроводов/ Е.В. Сечко, Я.В. Капицкая, Р.М.Хузаханов, О.В.Стоянов// Всероссийская научно-техническая конференция «Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология». Материалы конф. – Казань – 2005 – С. 258.
8. Сечко Е.В. Адгезивы для трехслойной системы изоляционного покрытия стальных трубопроводов// Е.В. Сечко, Я.В. Капицкая, Р.М.Хузаханов, О.В.Стоянов// V Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тезисы докладов – Саратов – 2005. – С. 128.
9. Сечко Е. В. Исследование прочности адгезионного соединения в системе полиэтиленовый адгезив – эпоксидная грунтовка./ Е.В.Сечко, Р.М.Хузаханов, Н.Н.Никитина, Р.Я. Дебердеев, О.В.Стоянов// XII всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сборник тезисов докладов и сообщений. – Яльчик, 2005 – С.191.
10. Капицкая Я.В. Изоляционные покрытия трубопроводов// Я.В. Капицкая, Е.В. Сечко, Э.Р. Мухамедзянова, Р.М.Хузаханов, О.В.Стоянов // III Всероссийская конференция «Физико-химия процессов переработки полимеров» Тезисы докладов – Иваново – 2006 – С.124-125.

Заказ 322

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета

420015, Казань, К.Маркса,68