

¹Русанова С.Н., ¹Стойнов О.В., ²Касперович А.В.
¹(ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»)

²(Белорусский государственный технологический университет)

СИЛАНОЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ АДГЕЗИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Модификация непредельными силанами (силанольное структурирование) позволяет получать материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, обладающими хорошим внешним видом, износостойкостью, стойкостью к действию внешней среды. Традиционными методами силанольного структурирования полиолефинов являются одно-(Monosil®) и двухстадийные (Sioplas®) процессы реакционного смешения, включающие прививку силана на полиолефины, преимущественно полиэтилен и полипропилен, с последующей силанольной конденсацией. Недостатком данного вида модификации является использование органических пероксидов, необходимых для прививки непредельных силанов к макромолекулам полимера, поскольку этот процесс является конкурирующим перекисному сшиванию полимера. В настоящее время ряд зарубежных фирм выпускают статистические сополимеры олефинов с непредельными органосиланами. Однако спектр продуктов сополимеризации ограничен технологией производства полимеров, поскольку процесс полимеризации ведется при высоком давлении.

Нами была исследовано химическая модификация сополимеров этилена с винилацетатом и (этил/бутилакрилатом) и тройных сополимеров этилена с винилацетатом (этил/бутилакрилатом) и малеиновым ангидридом предельными алкоксисиланами, в том числе содержащими амино и глицидокси группы, в условиях интенсивного термомеханического воздействия для получения материалов заданной фазовой и надмолекулярной структуры и свойств [1]. В ходе работы было установлено, что прививка предельных алкоксисиланов к макромолекулам сополимеров осуществляется переэтерификацией алкоксигруппами модификатора сложноэфирных групп сополимеров, а так же образующихся в процессе термомеханического воздействия в среде воздуха гидроксигрупп. При модификации тройных сополимеров дополнительно имеют место реакции взаимодействия ангидридного цикла сополимера с функциональными группами модификатора с образованием соответствующих продуктов.

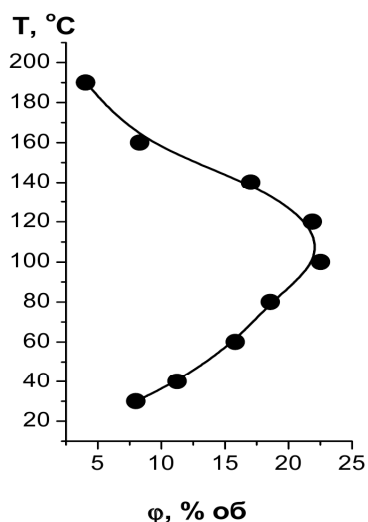


Рисунок 1 – Диаграмма фазового состояния системы и СЭВА14-ДАС (б).

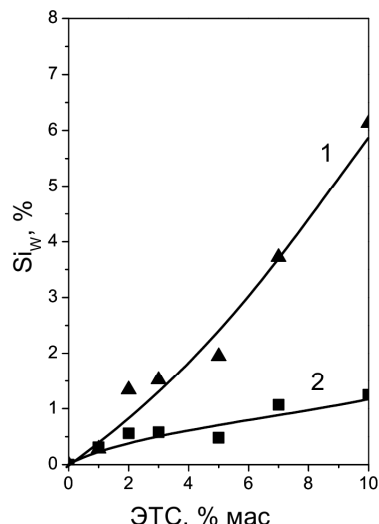


Рисунок 2 – Содержание атомов Si на глубине 90 мкм (1) и 300 мкм (2) в СЭВА14, модифицированного этилсиликатом

В ходе изучения взаимной растворимости на разных стадиях их химического взаимодействия компонентов, трансляционной подвижности и фазовых равновесий в системах полимер-модификатор, установлено (рис. 1), что в результате протекающего в системе химического взаимодействия фазовые диаграммы имеют вид «песочные часы», а температурный коэффициент растворимости изменяет свой знак в области высоких температур. Наблюдаемая термодинамическая несовместимость приводит не только к микрофазовому расслоению, образованию нано- и микрогетерогенных структур, но и обогащению приповерхностных слоев модифицированного материала полиалкоксисиланом, что подтверждают данные электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа поперечных срезов образцов модифицированных сополимеров (рис. 2). Насыщение поверхностного слоя полимера при силанольной модификации представляет несомненный интерес при разработке адгезионных материалов.

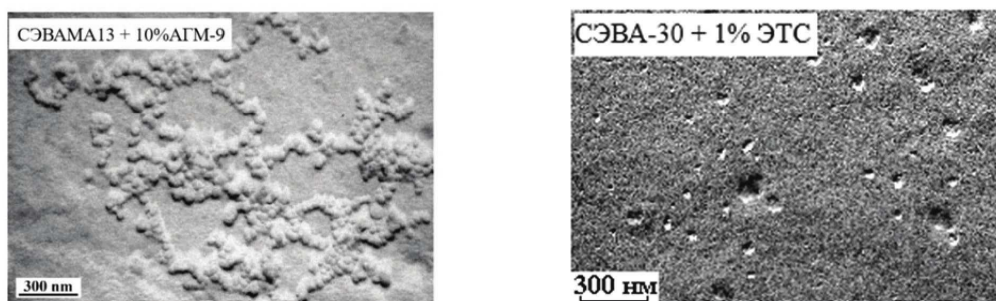
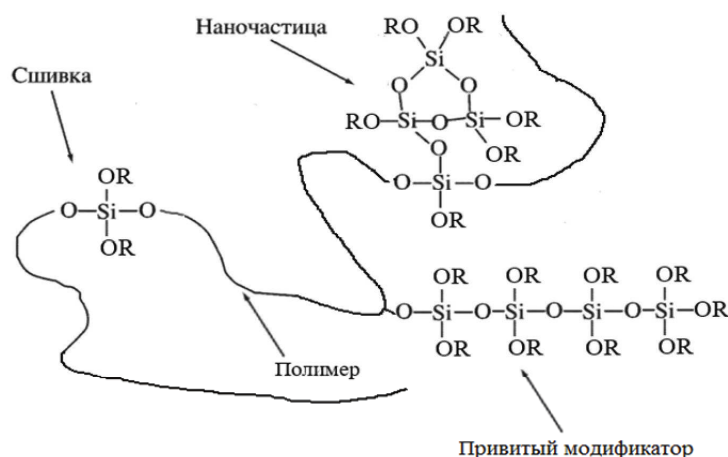


Рисунок 3 - Микрофотографии модифицированных сополимеров

Структурно-морфологические исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали (рис. 3), что в зависимости от содержания сложноэфирных звеньев в сополимере и количества введенного модификатора, идентифицируются изолированные сферические частицы (диаметр от 50 до 200 нм), их агломераты или волокна диаметром до 50 нм и длиной до 1 мкм. Поскольку частицы выступают над поверхностью, обработанной в плазме высокочастотного кислородного разряда, можно утверждать, что скорость их травления меньше, чем матрицы, а это, в свою очередь, означает, что выделившаяся фаза обогащена соединениями кремния.

Структура дисперсных частиц, образующихся в ходе силанольной модификации сополимеров этилена, нам представляется как наночастицы кремнезема, привитые к полимерной матрице:

Аналогичные наноструктуры были получены С. С. Иванчевым с соавторами при изучении процесса гидролиза различных алкоксисиланов, сорбированных гранулированным полимером при температуре 100–120°C из паровой фазы [2].



Образование в матрице модифицированных сополимеров дисперсных силоксановых наночастиц, выступающих в роли активного наполнителя, позволило получить материалы с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками (рис. 4).

При интерпретации данных физико-механических испытаний модифицированных сополимеров необходимо учитывать, что в процессе модификации двойных сополимеров имеет место не только прививка модификатора на макромолекулы полимера, но и сшивание макромолекул, приводящее к некоторому снижению ПТР материала, с сохранением растворимости и текучести. Следует отметить, что в исследованных системах наблюдается эффект эластификации композиции, т. е. одновременный рост прочности и удлинения.

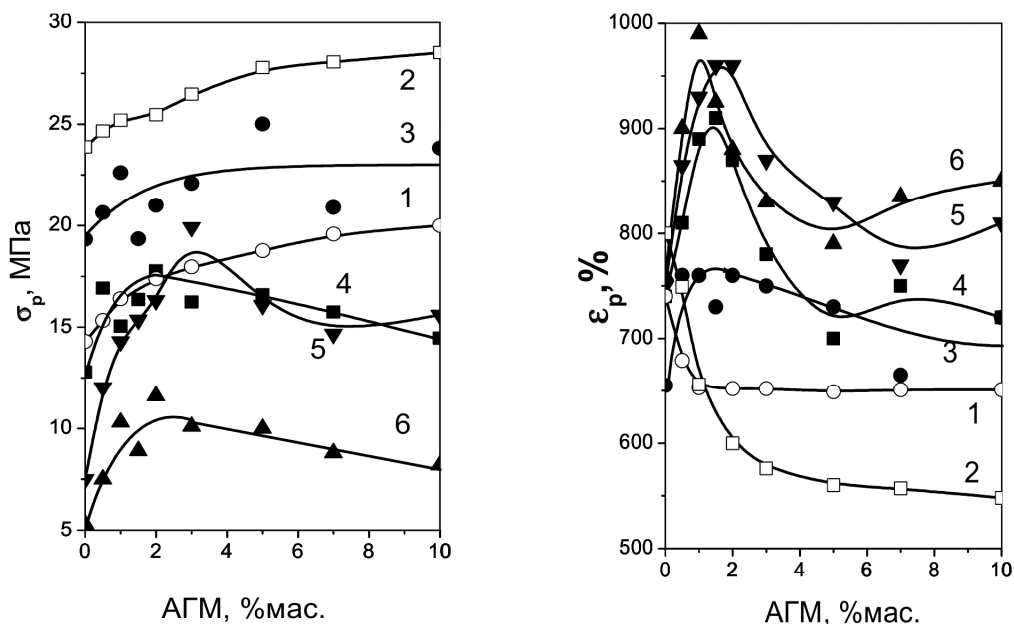
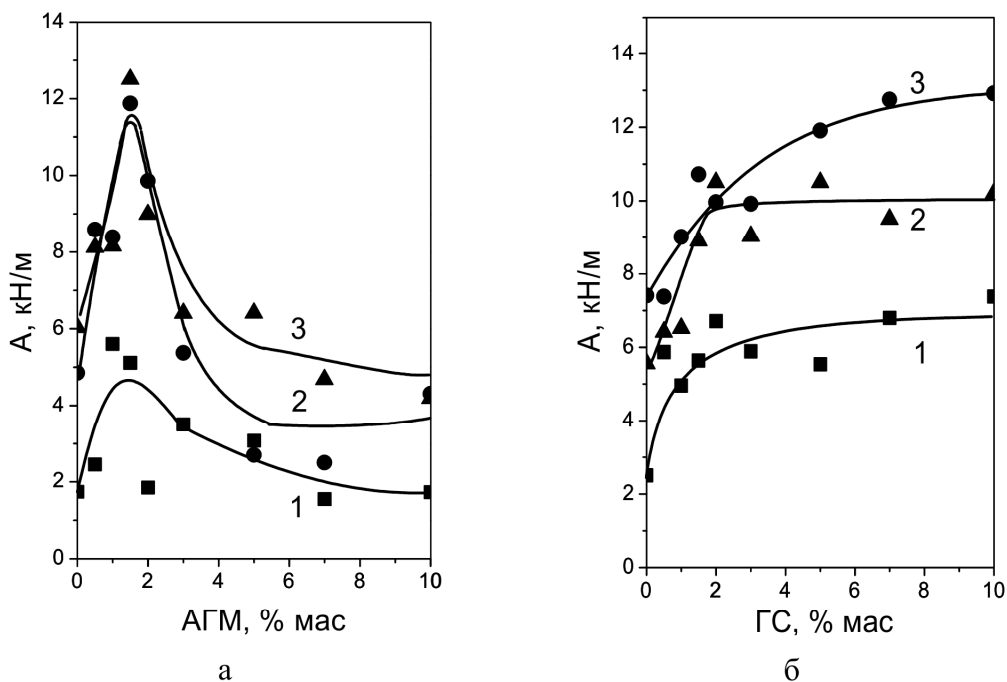


Рисунок 4 - Зависимость деформационно-прочностных характеристик модифицированных сополимеров этилена с винилацетатом от содержания АГМ-9: 1 – СЭВА20, 2 – СЭВА28, 3 – СЭВА7, 4 – СЭВА14, 5 – СЭВА21, 6 – СЭВА31

Улучшение деформационно-прочностных показателей адгезионного материала, в свою очередь, за счет увеличения когезионной прочности обеспечивает рост прочности контакта адгезив-адгерент. Так, для сополимеров этилена с винилацетатом в результате их модификации алкосиланами наблюдается повышение прочности склеивания (рис. 5) с эпоксидной грунтовкой – в 2–3, со сталью в 1,5–4, алюминием 2,5–12 раз.



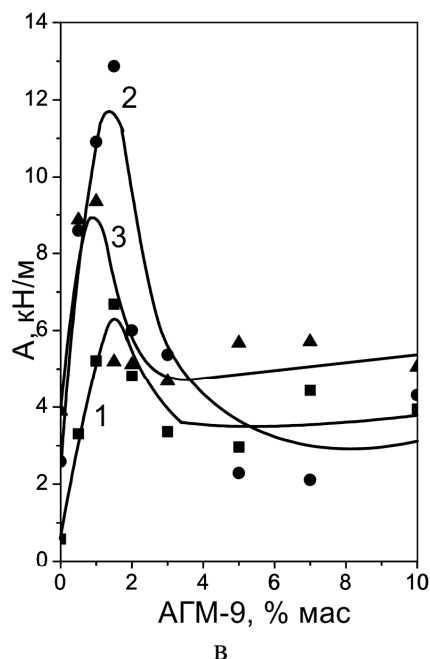


Рисунок 5 – Зависимость адгезионной прочности систем СЭВА-полиэпоксид (а), СЭВА-сталь Ст3 (б), СЭВА-алюминий АМГ-1 от содержания модификатора: 1 – СЭВА14; 2 – СЭВА21; СЭВА26

Следует отметить, что прочность адгезионного контакта модифицированный полимер-алюминий в 2–6 раз превышает адгезионную прочность полимер-алюминий в фольгированных термоизоляционных материалах и 1,8–2,2 раза превышает требования, предъявляемые к стойкости к расслоению клеевого соединения многослойной полимерной трубы, армированной алюминием (согласно ГОСТ Р 53630-2009).

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанова С. Н. Модификация сополимеров этилена с полярными сомономерами предельными алкоксисиланами: дис. док. хим. наук: 05.17.06 / С. Н. Русанова. Казань, 2017. 219 с.
2. Иванчев, С. С. Получение нанокомпозитов гидролизом алкоксисиланов в матрице полипропилена / С. С. Иванчев, А. М. Меш, N. Reihelt, С. Я. Хайкин, А. Hesse, С. В. Мякин // Высокомолек. соедин. Сер. А, 2002, т. 44, № 6. С. 996–1001.