

678

K-28

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 674.04:620.22.419

Касперович Ольга Михайловна

ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ
ОЛЕФИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПРИВИТЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
ГРУППАМИ

05.17.06 - Технология и переработка пластических масс, эластомеров
и композитов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1998

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете и Институте механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси

Научные руководители: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
ПЕСЕЦКИЙ С.С.;

кандидат химических наук, доцент
ПОЛУЯНОВИЧ В.Я.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
РОДЧЕНКО Д.А.;

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
ВАЛЕНДО А.Я.

Оппонирующая организация - Российский государственный центр по композиционным материалам «Композитцентр» (г. Москва)

Защита состоится "10" ~~марта~~ 1998 г. на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорусском государственном технологическом университете, 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан " ~~9~~ ~~марта~~ 1998 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
к т.н., доцент



В.Б. Снопков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ДИССЕРТАЦИИ. Одной из наиболее важных задач при создании современных композиционных металлополимерных и полимер-полимерных материалов на основе олефиновых полимеров (полиолефинов) является обеспечение высокого уровня адгезионной прочности между разнородными компонентами и гарантирование ее стабильности во времени в процессе эксплуатации. В составе макромолекул полиолефинов не содержится функциональных групп, способных к образованию прочных адгезионных связей с поверхностью металлов или полярных полимеров. Поэтому технологические методы формирования упрочненных и долговечных адгезионных соединений полиолефинов с указанными материалами основываются на введении в их химическую структуру адгезионно-активных функциональных групп.

Из существующих технологических методов решения этой проблемы весьма перспективным представляется метод, основанный на прививке к макромолекулам полиолефина функциональных групп в процессе химических реакций, протекающих в расплаве полимера. Однако до настоящего времени систематических исследований, относящихся к установлению закономерностей адгезионного взаимодействия олефиновых полимеров с привитыми функциональными группами (функционализированных полиолефинов), несмотря на возможность решения чрезвычайно широкого круга технических задач, обусловленных получением прочного адгезионного соединения с металлами и полярными полимерами, не проводилось.

СВЯЗЬ РАБОТЫ С КРУПНЫМИ НАУЧНЫМИ ПРОГРАММАМИ, ТЕМАМИ. Настоящая работа выполнена в соответствии с республиканскими программами в области естественных наук "Полимер 08", номер гос. регистрации 19941931 /1991-1995 гг./; РНТП "Материалы", задание N 137 /1995-1997гг./, номер гос. регистрации 19971520; ГБ 96-032, номер гос. регистрации 1996546.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ. Целью работы является изучение факторов, определяющих адгезионное взаимодействие олефиновых полимеров с привитыми кислородсодержащими группами с металлами и полярными термопластами и разработка технологии соединений с повышенной адгезионной прочностью.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:
1. Исследовать влияние технологических факторов, а также состава адгезива и природы металла на адгезионную прочность соединений с металлами олефиновых полимеров, модифицированных прививкой к макромолекулам

мономеров, содержащих в своем составе карбоксильные и ангидридные группы.

2. Изучить закономерности формирования адгезионных соединений модифицированных полиолефинов с полярными термопластами.

3. Разработать и оптимизировать рецептурные составы адгезивов, получаемых с использованием модифицированных полиолефинов, а также технологические параметры их нанесения, обеспечивающие повышение адгезионной прочности и работоспособности изделий.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ. Показано, что прививка кислородсодержащих функциональных групп к макромолекулам полиолефинов приводит к интенсификации их адгезионного взаимодействия с металлами при "мягком" тепловом режиме формирования адгезионного контакта. Адгезионное взаимодействие в системе функционализированный полиолефин-металл имеет характер динамического адсорбционного равновесия, а эффекты изменения адгезионной прочности при тепловых воздействиях и действии жидких сред обусловлены, главным образом, перераспределением низкомолекулярных веществ в межфазной зоне. Прививка функциональных групп к макромолекулам полиэтилена приводит к ускорению как окисления полимера в граничащих с каталитически активными металлами (медь, сталь) слоях адгезива, так и его ингибирования на стадии формирования адгезионного контакта в воздушной среде. На подложках из каталитически неактивного металла (алюминий) прививка функциональных групп не изменяет хода окислительных превращений макромолекул.

Расчетным путем показано, что прививка малого количества кислородсодержащих функциональных групп к макромолекулам полиолефинов, как правило, не приводит к термодинамической совместимости их с полярными термопластами (полиамид 6, полиэтилентерефталат). Повышенная адгезионная прочность соединений с этими полимерами функционализированных полиолефинов обуславливается реализацией специфических межфазных взаимодействий привитых полярных групп макромолекул.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ. Оптимизированы значения технологических параметров и рецептурные составы полиолефиновых адгезивов, при которых реализуются повышенные значения адгезионной прочности в металлополимерных и полимер-полимерных адгезионных соединениях (оптимальные значения концентрации привитых мономеров находятся в пределах 0,75-2,0 мас.%).

Предложены новые технические решения, обеспечивающие повышение (до 5,0 кН/м) адгезионной прочности соединений с металлами полиэтилена,

модифицированного прививкой карбоксильных групп, основанные на удалении из объема адгезива непривитой части низкомолекулярных продуктов путем кратковременного теплового воздействия на адгезионное соединение (температура 210-250 °С, длительность 0,5-2 мин) или экстрагирования адгезива жидкостью (заявка на патент РБ N 961017).

Разработаны рецептура и технология нанесения на поверхности металлополимерных элементов изделий, а также стеклянных, полиамидных и полиэфирных нитей клея-расплава, основными компонентами которого являются гетероцепной полиэфир и олефиновый полимер с привитыми функциональными группами.

Предложены варианты конструкции технологического оборудования для нанесения клея-расплава применительно к условиям поточных (непрерывных) производств. Осуществлен выпуск опытных партий клеев-расплавов. Получены положительные результаты их испытаний на Гомельском радиозаводе и МП "Поиск" (г. Минск). Получены опытные партии смесевых композиционных материалов на основе функционализированного полиэтилена, использованные на Минском тракторном заводе и АО "Белсельэлектросетьстрой".

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ. Промышленное использование разработанных клеев-расплавов и смесевых полимер-полимерных композиций позволяет ограничить импорт полимерного сырья и снизить валютные затраты в расчете на 1 кг от 3 до 12 долл. США.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ. Результаты исследования влияния прививки кислородсодержащих функциональных групп к макромолекулам олефиновых полимеров на закономерности их адгезионного взаимодействия с металлами и полярными термопластами, технология получения металлополимерных и полимер-полимерных систем с повышенной адгезионной прочностью на основе функционализированных полиолефинов.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД СОИСКАТЕЛЯ. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении эксперимента, анализе полученных результатов, подготовке публикаций, апробировании отдельных этапов работы в кругах специалистов на конференциях и семинарах.

АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ. Основные результаты научных исследований и опыт практического использования разработок были доложены и обсуждены на: XXI научно-технической конференции "Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров" (Гомель,

1993 г.), международной научно-технической конференции "Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды" (Минск, 1994 г.), международной научно-технической конференции "Полимерные композиты-95" (Солигорск, 1995 г.), II республиканской научно-технической конференции "Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин" (Новополоцк, 1995 г.), I-st International Congress "Adhesion Science and Technology" (Amsterdam, 1995), Third European Conference on adhesion "Euradh'96" (Cambridge, 1996), 58-61-ой научно-технических конференциях Белорусского государственного технологического университета (Минск, 1994-1997 гг.).

ОПУБЛИКОВАННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ. По результатам выполненных исследований опубликовано 13 работ (47 стр./36стр.), в том числе 7 статей в журналах 2 материала конференций, 4 тезиса (2 за рубежом).

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения; содержит 142 страницы печатного текста, 65 иллюстрации, 17 таблиц и список цитированной литературы, включающий 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении обоснована актуальность работы.

Первая глава посвящена рассмотрению современных представлений о методах модифицирования oleфиновых полимеров при создании гетерогенных металлополимерных и полимер-полимерных композиционных материалов, анализу физико-химических и технологических особенностей процесса формирования адгезионных металлополимерных и полимер-полимерных соединений. Метод, основанный на химическом модифицировании полиолефинов, является в настоящее время наиболее эффективным для придания им новых свойств, в частности повышения адгезионной способности, благодаря которым появляется возможность создания современных высокоэффективных полимер-полимерных и металлополимерных материалов.

Одним из наиболее перспективных и интенсивно развиваемых в настоящее время за рубежом направлений химического модифицирования полиолефинов является прививка к их макромолекулам функциональных адгезионно-активных групп. Наиболее часто прививка этих групп осуществляется в расплаве полиолефина. Полиолефины с привитыми функциональными группами находят все более широкое применение, как эффективные адгезивы при создании

металлополимерных и полимер-полимерных композиционных материалов, однако информация об их технологии и адгезионных свойствах является "ноу-хау" фирм-разработчиков и представлена, главным образом, в виде патентов на отдельные разработки. Систематические исследования в этой области крайне ограничены.

На основании данных аналитического обзора определены задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования, приведена информация о новых методических разработках. Основной объем исследований выполнен при использовании полиэтилена высокого давления (ПЭВД, марка 10803-020, ГОСТ 16337-77), фольги из стали 08 кп (толщина 50 мкм, ГОСТ 503-71), полиамида 6 (марка 210/311, ОСТ 6-06-С9-83), полиэтилентерефталата производства Могилевского ПО "Химволокно" (ПЭТФ, марка Д, ТУ 6-13-88), а также ПЭВД с привитой метилбутандиовой кислотой (МК) и малеиновым ангидридом (МА).

При получении металлополимерных адгезионных соединений в качестве подложек использовали также фольги из меди (толщина 50 мкм, марка М2, ГОСТ 1018-71) и алюминия (толщина 100 мкм, марка А99, ГОСТ 618-73). Адгезивами помимо ПЭВД служили полиэтилен низкого давления (марка 276-73, ГОСТ 16338-85), полипропилен (марка 21030-16, ГОСТ 26996-86), смеси ПЭВД с этиленпропиленовым каучуками (ТУ 38.103252-79, изм. 7) - двойным (СКЭП-40) и тройным (СКЭПТ-Э40), а также указанные полимеры с привитыми МК и МА. Модификаторами адгезивов, предназначенных для использования в качестве клеев-расплавов служили легкоплавкие полиэфиры, производные канифоли, низкомолекулярные адгезионно-активные добавки, антипирены.

Для определения эффективности прививки функциональных групп к макромолекулам полиолефинов использовали метод абсорбционной ИК-спектроскопии, основанный на экстрагировании непривитой части МК или МА растворителем и сопоставлении оптических плотностей полос поглощения карбонильных групп ($1710-1720 \text{ см}^{-1}$) до и после экстракции. При этом показано, что в качестве экстрагента нельзя использовать воду и водные среды. В данных средах полиолефины в процессе экстракции могут окисляться и в их ИК-спектрах появляется поглощение от образовавшихся кислородсодержащих групп, что искажает результаты анализа. Поэтому в качестве экстрагентов использовались для МК - этанол, а для МА - ацетон.

Оценку адгезионной прочности производили методом отслаивания металлической фольги от слоя полиолефинового адгезива (металлополимерные соединения) или армированного тканью

полиолефинового покрытия от подложки из полярного термопласта (полимер-полимерные соединения) под углом 180° (машина ZP-40, скорость перемещения подвижного зажима 0,84 мм/с). Определялись следующие физико-механические и технологические характеристики полиолефиновых адгезивов: прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве пленочных образцов (машина ZP-40), показатель текучести расплава (прибор ИИРТ-АМ), термостабильность (дериватограф ОД-102). Для изучения структурно-химических изменений в объеме и граничных слоях адгезива и субстрата при формировании и разрушении адгезионных соединений использовали микрокалориметрический (микрокалориметр ДСМ-3А), ИК-спектральный (спектрофотометры UR-20, М-80) анализы, атомно-силовую (исследовательский комплекс АСТ) и растровую электронную (микроскоп Ieol 50 А*) микроскопии.

Результаты экспериментов обработаны статистически и представлены в виде графиков и таблиц.

Третья глава посвящена изучению специфики физико-химических свойств олефиновых полимеров с привитыми МК и МА, а также исследованию влияния технологических факторов (температура и длительность формирования адгезионного контакта), эффективности прививки, состава и концентрации привитых функциональных групп, природы металлической подложки и базового полиолефина на адгезионное взаимодействие, оценке стойкости адгезионных соединений при воздействии жидкостей и экспонировании на воздухе.

На основании изучения механических и реологических характеристик структуры и термостабильности ПЭВД с привитыми функциональными группами (функционализированный полиэтилен, ФПЭВД) установлено, что по своим прочностным свойствам, способности к кристаллизации, значениям температур плавления и кристаллизации, параметрам, характеризующим стойкость к термоокислительной деструкции в условиях динамического нагрева (данные динамической термогравиметрии) он, практически, соответствует исходному полимеру. Следовательно, прививка функциональных групп по использованной нами технологии не приводит к ухудшению основных показателей свойств базового материала.

Сопоставление ИК-спектров исходного ПЭВД и ФПЭВД свидетельствует о том, что прививка МК и МА сопровождается появлением новых полос поглощения кислородсодержащих групп карбонильных и ангидридных с максимумами соответственно при $1710-1720 \text{ см}^{-1}$ и $1770-1780 \text{ см}^{-1}$.

Анализ температурных и кинетических зависимостей адгезионной прочности (A) на примере соединений со сталью показал, что прививка к макромолекулам ПЭВД функциональных групп приводит к резкому изменению как кинетики формирования адгезионного контакта, так и значений A (рис. 1, таблица).

Для ФПЭВД характерно резкое увеличение значений условной скорости роста прочности адгезионного соединения (A'), характеризующей энергетику адгезионного взаимодействия (табл.).

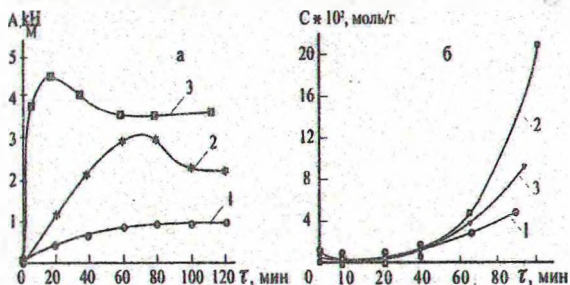


Рис. 1. Влияние продолжительности термического контактирования со сталью при температуре 160°C на значения адгезионной прочности (а) и концентрацию карбонильных групп в граничных с металлом слоях адгезива (б): 1 - ПЭВД, 2 - ФПЭВД, 3 - ФПЭВД экстрагированный

Максимальные значения A для ФПЭВД реализуются при кратковременном термическом контактировании (ТК) адгезива с металлом. Удаление из его объема непривитой кислоты способствует росту A и A' (табл., рис. 1, а). Из данных ИК-спектрального анализа (рис. 1, б) следует, что существенные различия в значениях оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп наблюдаются на начальной и конечной стадиях ТК. Поскольку при малой продолжительности ТК (≤ 5 мин) и температуре 160°C в чистом ПЭВД накопление групп $>\text{C}=\text{O}$ ИК-спектральным методом не обнаруживается (рис. 1, б, кривая 1), а в ФПЭВД они присутствуют в составе привитой кислоты, то очевидно, что повышение адгезионной способности обеспечивается привитыми карбоксильными группами.

Анализ структурных изменений в граничных с металлом слоях адгезива методом микрокалориметрии свидетельствует о том, что при кратковременном (до 10 мин) ТК изменения кристалличности для ПЭВД и

ФПЭВД идентичны и несущественны. Поэтому столь сильная интенсификация адгезионного взаимодействия с металлом ФПЭВД не может быть связана со спецификой структурных превращений в граничных слоях адгезива вследствие прививки функциональных групп.

Условная скорость роста адгезионной прочности в зависимости от условий формирования соединений ПЭВД и ФПЭВД со сталью

| Материал полимерного покрытия | Температура T, °C | A', Н м(м ж с)' |
|-------------------------------|-------------------|-----------------|
| ПЭВД | 160 | 0,2 |
| | 190 | 1,0 |
| ПЭВД-п-МК | 160 | 0,9 |
| | 190 | 117,0 |
| ПЭВД-п-МК, экстрагированный | 160 | 150,0 |
| | 190 | 458,0 |

Таким образом, можно констатировать, что определяющее влияние на адгезионное взаимодействие (на ранней стадии ТК) оказывают не кислородсодержащие группы, накапливающиеся в адгезиве в процессе ТК его с каталитически активной по отношению к процессу окисления макромолекул ПЭВД сталью, а привитые кислородсодержащие группы. Снижение значений A и A' при использовании адгезива, содержащего непривитую кислоту (рис. 1, а, кривые 2, 3) обуславливается, видимо, накоплением свободной МК или продуктов ее термических превращений в граничных слоях и снижением вследствие этого их когезионной прочности (по данным атомно-силовой и растровой сканирующей электронной микроскопии разрушение соединений в области максимальных значений A имеет, преимущественно, когезионный характер).

Исследование поверхности металла и полимера после разрушения адгезионных соединений методом сканирующей электронной микроскопии показало, что с ростом времени ТК наблюдается увеличение количества достаточно больших фрагментов фазы адгезива, остающихся на поверхности металла. Поскольку наличие низкомолекулярных веществ в полиолефинах является неизбежным (ни экстракция, ни пересаживание, ни другие методы очистки не в состоянии освободить полимер от этих соединений настолько, чтобы принципиально устранить тенденцию к образованию слабых граничных слоев) представляло интерес изучить

резервы повышения адгезионной прочности за счет технологических воздействий, влияющих на содержание низкомолекулярных веществ. Использовали экстракцию в различных средах и термоудар (кратковременное воздействие на адгезионное соединение повышенной температуры). Данные получены для соединений ПЭВД с привитой МК со сталью. Установлено, что в качестве экстрагента предпочтительно использование этанола. После экстракции в нем сравнительно высокие значения A (более 4 кН/м) реализуются в более широком интервале времени ТК, чем при использовании водных сред. Кроме того, применение последних ограничивается возможностью дополнительного окисления макромолекул в водной среде, которое идет активнее, чем на воздухе и сопровождается макромолекулярными превращениями, приводящими к образованию в объеме адгезива дополнительного количества низкомолекулярных продуктов. Действие термоудара с точки зрения возможности реализации максимальных значений A , фактически, аналогично экстракции.

Обнаруженный эффект повышения адгезионной прочности соединений с металлами полиолефинов, модифицированных прививкой МК, положен в основу заявки на патент РБ N 961017.

Методом ИК-спектроскопии показано, что при ТК с металлом на воздухе окисление макромолекул ФПЭВД несколько ускоряется по сравнению с исходным полимером. Однако кинетические зависимости изменения оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп для ФПЭВД до и после экстракции МК практически совпадают. Следовательно, непривитая кислота не влияет на ход окислительных превращений макромолекул и ее отрицательное влияние на A может обуславливаться, главным образом, образованием непрочных граничных слоев.

Анализ зависимостей A от концентрации прививаемых МК и МА (пределы изменения концентрации 0,25-5 мас.%) и пероксидного инициатора (0,05-1,0 мас.%) свидетельствует о том, что для различных тепловых условий формирования адгезионного контакта типичной является экстремальная зависимость с максимумом. Очевидно, что при малой концентрации прививаемых функциональных групп причиной снижения адгезии является недостаточно прочное адсорбционное взаимодействие с поверхностью металла, а при большой - появление избытка непривитой части низкомолекулярных продуктов, ослабляющих адгезионное взаимодействие. Основная причина уменьшения адгезии при большой концентрации пероксида те, что несмотря на повышение эффективности прививки, происходит существенное увеличение вязкости

расплава, затрудняющее протекание микрореологических процессов при формировании адгезионного контакта. Оптимальные значения концентрации МК и МА с точки зрения достижения максимальных значений А находятся в пределах (0,75-1,5 мас.%).

Эффект повышения адгезионной прочности вследствие прививки к макромолекулам полиолефинов функциональных групп наблюдается также для ПЭВД, ПП, ПЭВД, модифицированного этилен-пропиленовым каучуком. Максимальные значения А в исследованном диапазоне варьирования значений технологических параметров формирования для функционализированных полиолефинов в 5-17 раз превышают значения для исходных полимеров. Однако общий уровень А для ФПЭВД более высок, чем для других полиолефинов. Ход кинетических и температурных зависимостей А со сталью для различных полиолефинов близок, что указывает на общность механизмов адгезионного взаимодействия с металлом этого класса материалов.

Для каталитически активных по отношению к контактному термоокислению подложек из меди и стали кинетические зависимости А ФПЭВД имеют выраженный экстремальный характер, а для каталитически неактивного алюминия, после достижения своего максимального значения (примерно 2 кН/м) адгезионная прочность снижается незначительно. Установлено, что различия в адгезионной способности ПЭВД и ФПЭВД, а также ФПЭВД на разных металлах определяются главным образом не физической структурой адгезива, а окислительными превращениями макромолекул, протекающими в граничащих с металлом слоях, на стадии формирования адгезионного контакта. Прививка карбоксильных групп к макромолекулам ПЭВД приводит к ускорению как окисления макромолекул в граничных слоях адгезива на меди и стали, так и его ингибирования. На алюминии ход окислительных превращений в случае ФПЭВД и ПЭВД практически одинаков, хотя концентрация карбонильных групп более высокая в первом случае. При "мягком" тепловом режиме формирования адгезионного контакта (низкой температуре) с медью вследствие ингибирования окисления его степень для ФПЭВД оказывается более низкой, чем для исходного полиэтилена.

Анализ характера разрушения адгезионных соединений показал, что для соединений обоих адгезивов со всеми металлами в области максимальных значений адгезионной прочности наблюдается когезионный тип разрушения по граничному слою адгезива. Однако АСМ-изображения слоя полимера, перенесенного при отслаивании на фольгу, свидетельствуют о значительных отличиях в топографии поверхностей

разрушения. Для подложек из алюминия и стали вид поверхностей разрушения идентичен и указывает на то, что при разрушении материал граничного слоя претерпевает высокоэластические деформации. Толщина слоя, остающегося на металле, составляет 100-1500 нм. АСМ-изображение поверхности медной подложки после отслаивания представляет собой наложения полых микрокапель. Размеры микрокапель: высота 100-400 нм, длина 1000-2000 нм, глубина полостей 30-150 нм. Образование микрокапель адгезива на медной подложке должно сопровождаться снижением площади фактического контакта и когезионной прочности материала вследствие образования микрокапель, что является, видимо, причинами снижения адгезионной прочности соединений ФПЭВД с медью по сравнению с соединениями со сталью.

Установлено, что в воздушной среде A сразу после формирования несколько снижается (более заметно при повышении температуры), а затем ее значения стабилизируются. При этом сохраняется когезионный характер разрушения соединений. Изменение A в жидкости зависит от ее полярности. В неполярной среде (уйт-спирит $T=50^\circ\text{C}$) A в процессе экспонирования снижается примерно на 50% от исходной величины и стабилизируется. В слабо полярном этаноле снижение A при этой же температуре более существенно (на 85% от первоначального значения). При разрушении сохраняется его когезионный характер. Адгезионная прочность соединений, выдержанных в уйт-спирите и этаноле, восстанавливается при их последующем высушивании на воздухе. Причем образцы, экспонированные в этаноле, обладают значением A , превышающим исходное (до внесения в этанол). При длительной выдержке в воде ($T=50^\circ\text{C}$) A снижается практически до нулевых значений (наблюдается саморасплавление соединений) при визуальном-адгезионном характере разрушения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что адгезионное взаимодействие в исследованных системах имеет характер физической адсорбции и определяется конкурирующими процессами адсорбции-десорбции на металле кислородсодержащих функциональных групп.

Четвертая глава посвящена исследованию особенностей формирования межфазного контакта в полимер-полимерных системах, включающих в качестве одного из компонентов ФПЭВД.

На основании представлений Флори-Хаггинса-Скотта о совместимости полимеров произведен теоретический анализ влияния прививки кислородсодержащих функциональных групп к макромолекулам ПЭВД на совместимость его с ПА 6 и ПЭТФ. Совместимость определена на основании сопоставления расчетных значений термодинамических

параметров взаимодействия ($\chi_{1,2}$) и их критических величин ($\chi_{1,2\text{кр}}$). Типичные концентрационные зависимости параметра $\chi_{1,2}$ приведены на рис. 2. Установлено, что прививка кислородсодержащих групп к макромолекулам полиолефинов, как правило, не приводит к проявлению термодинамической совместимости их с полярными термопластами или же термодинамическая совместимость реализуется лишь при высоких концентрациях привитых мономеров (рис. 2). Так с ПА 6 совместимость возможна при прививке к ПЭВД 0,3-0,6 мольн. дол. МК и 0,35-0,55 мольн. дол. МА. Совместимые системы с ПЭТФ образуются при прививке МА (концентрация 0,15-0,23 мольн. дол.) и МК (0,12-0,25 мольн. дол.). Для других мономеров совместимость реализуется при еще больших значениях концентрации или вообще не возможна. В связи с этим, при прививке малых количеств функциональных групп к макромолекулам полиолефинов, что характерно для экспериментальных условий настоящей работы, интенсификация межфазного взаимодействия с термопластами возможна не вследствие улучшения совместимости и облегчения протекания диффузионных процессов при формировании межфазного контакта, а за счет реализации специфических взаимодействий полярных групп макромолекул.

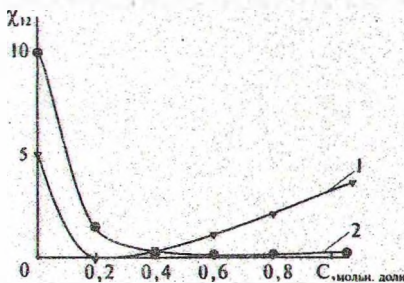


Рис. 2 Расчетные значения параметра взаимодействия $\chi_{1,2}$ для систем ПЭТФ/ПЭВД-п-МК (1) и ПА 6/ПЭВД-п-МК (2) в зависимости от концентрации привитых мономеров

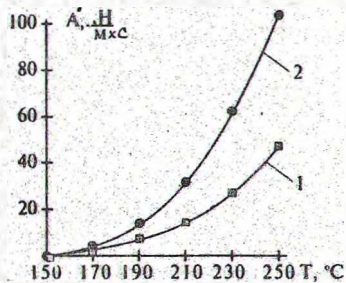


Рис. 3 Температурная зависимость условной скорости роста адгезионной прочности соединений ПА 6 с ПЭВД (1) и ФПЭВД (2)

Анализ экспериментальных зависимостей A и A^* от температуры и времени формирования адгезионного контакта свидетельствует о том, что резкая интенсификация адгезионного взаимодействия между полимерами наблюдается при температурах, приближающихся к температурам плавления

ПА 6 или ПЭТФ. Во всех случаях соединения термопласт-ФПЭВД характеризуются более интенсивным взаимодействием по сравнению с образцами на основе ПЭВД (рис. 3). При достижении значений температуры формирования равных температурам плавления ПА 6 и ПЭТФ уже при непродолжительном времени ТК (0,5-1 мин) соединения с ПЭВД, модифицированным как МК, так и МА, разрушаются когезионно по пленочным образцам термопласта. В связи с малым временем контакта и несовместимостью полимеров следует полагать, что высокая прочность адгезионного полимер-полимерного соединения не может быть обусловлена взаимодиффузией макромолекул или их фрагментов. Переход термопласта в расплав необходим для обеспечения достаточной молекулярной подвижности и образования прочных межмолекулярных связей с ФПЭВД.

На основании анализа результатов экспериментальных данных по влиянию концентрации прививаемых МК и МА на адгезионную прочность соединений с ПА 6 установлено, что оптимальные значения концентрации составляют 1-3 мас.%. Некоторое снижение А при концентрациях прививаемых веществ более 3 мас.% объясняется, как и в случае металлополимерных соединений, ослаблением когезионной прочности граничных слоев вследствие концентрирования в них непривитых низкомолекулярных продуктов.

Пятая глава посвящена описанию технологии клеев-расплавов (КР), получаемых с использованием модифицированных полиолефинов, и результатов опытно-промышленной апробации гетерогенных материалов, в которых полиолефины используются в качестве одного из компонентов.

Разработан технологический процесс получения КР, предназначенных для применения в условиях поточного (конвейерного) производства. Технологическая схема производства деталей, включающая операции получения КР и нанесения его на детали представлена на рис. 4.

Оптимизированы технологические параметры реакционной экструзии. Механическую смесь ФПО и других компонентов КР получают в высокоскоростных смесителях, обеспечивающих их равномерное распределение в течение короткого времени (0,5-1,5 мин). Стадия совмещения компонентов в расплаве реализуется на серийных экструзионно-грануляционных линиях, снабженных зонами для удаления низкомолекулярных продуктов вакуумированием.

Рабочий диапазон температур при нанесении КР составляет 150-230 °С. При этом показатель текучести расплава КР изменяется в пределах от 18 до 30 г/10 мин, а время его отверждения - от 5 до 25 сек. Важнейшее преимущество разработанного КР состоит в том, что он обладает

достаточно высокой адгезионной способностью к металлам, дереву, полярным и неполярным термопластам, электроизоляционным покрытиям на электропроводах.

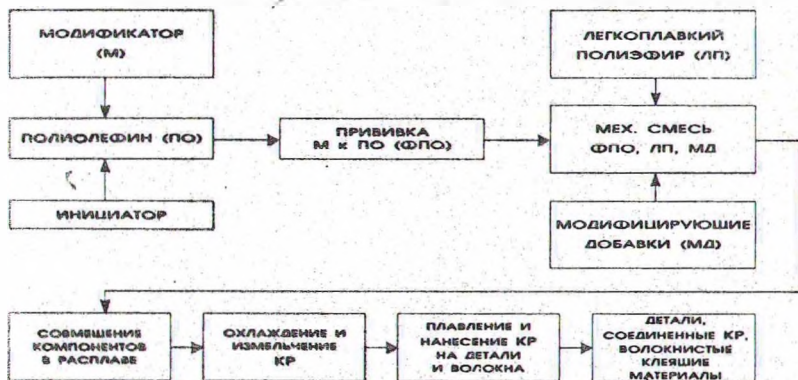


Рис. 4. Технологическая схема получения клея-расплава и изделий с элементами соединений, получаемых с его помощью

С целью расширения возможностей практического применения КР произведена модернизация серийного технологического оборудования, имеющегося на предприятиях радиоэлектронной и смежных отраслей промышленности. Его отличительная особенность от известных образцов оборудования состоит в использовании сопла специальной конструкции, которое обеспечивает разогрев небольшой порции КР (объем составляет 3-5 разовых доз) до температуры необходимой для нанесения на поверхности деталей. Основной объем КР находится в плавильной камере при сравнительно низкой температуре (на 10-20°C превышающей температуру вязкого течения). При этом обеспечивается существенное повышение термостабильности КР, который может использоваться длительное время при полном сохранении своих эксплуатационных свойств.

Приведены экспериментальные данные, полученные при оптимизации технологических параметров для нанесения КР в условиях промышленного производства деталей и волоконных клеевых материалов.

В приложении приводится информация, подтверждающая применение разработанной конструкции установки для нанесения КР на

Гомельском радиозаводе, а также данные о выпуске и использовании на этом заводе опытно-промышленной партии КР. Приведены документы, подтверждающие выпуск опытно-промышленной партии КР для нанесения на поверхность синтетических волокон экструзионным методом. Содержится документальная информация, подтверждающая выпуск опытных партий ФПЭ, предназначенного для модифицирования композиционных материалов на основе полиамида 6 и полиэтилентерефталата, используемых при производстве изделий машиностроительного (для ПО МТЗ) и электротехнического (для ПО "Белсельэлектросетьстрой" г. Минск) назначений.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что прививка к макромолекулам полиолефинов карбоксильных и ангидридных функциональных групп приводит к повышению адгезионной способности по отношению к металлам. Адгезионная прочность металлополимерных соединений по сравнению с исходными полиолефинами повышается в 2 - 17 раз при ускорении формирования адгезионного контакта в десятки раз, что обусловлено интенсификацией энергетических взаимодействий в межфазных зонах.

2. Эффект повышения адгезионной прочности наиболее ярко проявляется в соединениях функционализированных полиолефинов со сталью при концентрации прививаемых мономеров 0,75-1,5 мас.%. На примере адгезионных соединений полиэтилена высокого давления с медью, сталью и алюминием показано, что прививка карбоксильных групп к макромолекулам полиолефина приводит к ускорению как окисления макромолекул в граничных слоях адгезива, так и его ингибирования (каталитически активные по отношению к контактному окислению полиолефинов металлы - медь, сталь) или не влияет на ход контактных окислительных превращений макромолекул (каталитически инертный металл - алюминий).

3. Показано, что при разрушении адгезионных соединений функционализированных полиолефинов с металлами наблюдается преимущественно когезионный характер разрушения по граничному слою адгезива. Топография слоя полимера на металле определяется природой последнего: по данным АСМ на стали и алюминии образуются сплошные слои без заметных дефектов структуры, на меди обнаруживаются наслоения полых микрокапель высотой 100-400 нм, длиной 1000-2000 нм и глубиной полостей 30-150 нм.

4. На основании анализа влияния на адгезионную прочность факторов,

определяющих концентрацию низкомолекулярных веществ в объеме адгезива, и обратимых изменений адгезионной прочности при воздействии на соединения жидких сред установлено, что адгезионное взаимодействие в системе функционализированный полиолефин-металл имеет характер динамического адсорбционного равновесия и определяется конкурирующими процессами адсорбции на металле функциональных групп макромолекул и непривитых низкомолекулярных продуктов. Предложен новый способ повышения адгезионной прочности образцов, основанный на их кратковременной термической обработке при повышенной температуре.

5. Расчетным путем показано, что прививка к макромолекулам полиолефинов кислородсодержащих функциональных групп, как правило, не приводит к проявлению термодинамической совместимости их с полярными термопластами (полиамид 6, полиэтилентерефталат). Повышенная адгезионная прочность соединений функционализированных полиолефинов с этими полимерами обуславливается реализацией специфических взаимодействий полярных групп макромолекул в межфазных зонах.

6. Оптимизированы технологические параметры формирования адгезионного контакта в соединениях функционализированных полиолефинов с полярными термопластами. Показано, что при кратковременном термическом контактировании, исключающем ощутимую взаимодиффузию макромолекул в граничных слоях, при температуре формирования соответствующей или незначительно (на 5-10 °С) превышающей температуру плавления термопласта, достигаются значения адгезионной прочности, соответствующие когезионной прочности наименее прочного компонента адгезионного соединения.

7. Разработаны рецептура и технология нанесения на поверхность металлополимерных элементов изделий а также синтетических (полиамидных, полиэтилентерефталатных) и стеклянных волокон в условиях их поточного производства клея-расплава, основными компонентами которого являются гетероцепной полиэфир и полиолефин с привитыми функциональными группами. Предложены варианты конструкции оборудования для нанесения клея-расплава применительно к условиям поточного (конвейерного) производства. Осуществлен выпуск опытной партии клея-расплава, внедрение которого приводит к ограничению импортных поставок аналогичных материалов, а также смесевых композиций на основе функционализированного полиэтилена, полиамида 6 и полиэтилентерефталата, предназначенных для изделий машиностроительного и электротехнического назначений.

Основные результаты диссертации изложены в публикациях:

1. Песецкий С.С., Козельская В.В., Касперович О.М., Кузавков А.И. Об адгезионном взаимодействии со сталью полиэтилена с привитыми функциональными группами // ДАН Беларуси. -1995. -Т. 39. -N 2. -С. 56-59.
2. Песецкий С.С., Кузавков А.И., Касперович О.М., Кривогуз Ю.М. Определение эффективности прививки функциональных групп к макромолекулам полиолефинов методом ИК-спектроскопии// Вести АНБ. Сер. хим. наук. -1997. -N 4. -С. 15-19
3. Касперович О.М., Песецкий С.С., Полуянович В.Я., Харлан Л.М. Исследование адгезионного взаимодействия со сталью полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом// Труды Белорусского технологического института. Сер. химия и технология органических веществ. -1994. -С. 21-24.
4. Касперович О.М., Песецкий С.С., Полуянович В.Я. Поведение полиолефинов в жидких средах // Труды Белорусского технологического института. Сер. химия и технология органических веществ. -1995. -С. 19-22.
5. Касперович О.М., Песецкий С.С., Полуянович В.Я. Исследование влияния модифицирования полиолефинов на их свойства // Труды Белорусского технологического института. Сер. химия и технология органических веществ. -1996. -С. 34-37.
6. Песецкий С.С., Кривогуз Ю.М., Касперович О.М., Кузавков А.И. Окисление модифицированного полиэтилена в водных средах//Журнал прикладной химии. -1997. -Т. 70. -Вып. 1. -С. 142-147.
7. Касперович О.М., Козельская В.В. Адгезионные свойства функционализированного полиэтилена// Физика и химия композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. XXI науч.-тех. конф. -Гомель, -1993. -С. 10-11.
8. Песецкий С.С., Козельская В.В., Касперович О.М., Кузавков А.И. Об адгезионном взаимодействии с металлами функционализированного полиэтилена// Коллоидная химия в решении проблем окружающей среды: Тез. докл. междунар. науч.-тех. конф. -Минск, -1994. -С. 94-95.
9. Касперович О.М., Песецкий С.С., Полуянович В.Я. Некоторые результаты исследования адгезионного взаимодействия с металлами и полиолефинами полиэтилена с привитыми функциональными группами// Полимерные композиты-95: Тез. докл. междунар. науч.-тех. конф. -Солигорск, -1995. -С. 91-92.
10. Касперович О.М., Песецкий С.С., Полуянович В.Я. Об адгезионном взаимодействии со сталью полиэтилена с привитыми функциональными группами// Современные материалы, оборудование и технология упрочнения и восстановления деталей машин: Тез. докл. II респ. науч.-тех. конф. -Новополоцк, -1995. -С. 55-56.
11. Касперович О.М., Кузавков А.И., Полуянович В.Я., Песецкий С.С. Исследование адгезионного взаимодействия с металлами функционализированного ПЭ// Материалы, технология, инструмент. -1996. -N 3. -С. 10-14.
12. Kuzavkov A.I., Kasperovich O.M., Kozelskaya V.V., Pesetskii S.S. A study on adhesion of functionalized PE to metals// Adhesion Science and Technology: 1st International Congress. -Amsterdam, -1995. -P. 99.
13. Pesetskii S.S., Kasperovich O.M., Kuzavkov A.I. Adhesive properties of olefine polymers exposed to functionalization and aqueous media// Euradh' 96: Third European Conference on adhesion. -Cambridge, -1996. -P. 629-633.

РЕЗЮМЕ

Касперович Ольга Михайловна

Технология и свойства адгезивов на основе олефиновых полимеров с привитыми функциональными группами

Полиолефин, термопласт, композиционный материал, модификация, прививка, функциональная группа, адгезионное соединение, адгезионная прочность, совместимость, металл.

Объекты исследования - полиэтилен высокого давления и ПЭВД, модифицированный прививкой метилбутандиовой кислоты и малеинового ангидрида; полипропилен, полиэтилен низкого давления. В качестве подложек использованы фольги из стали, меди, алюминия, полиамида 6, полиэтилентерефталата.

Цель работы - изучение факторов, определяющих адгезионное взаимодействие олефиновых полимеров с привитыми кислородсодержащими функциональными группами с металлами и полярными термопластами и разработка технологии адгезионных соединений с повышенной адгезионной прочностью.

Эксперименты проводились на машинах ЗР-40, приборе ИИРТ-АМ, дериватографе ОД-102, ИК-спектрофотометре UR-20 и М-80, микрокалориметре ДСМ-3А, исследовательском комплексе АСМ и микроскопе Ieol 50А.

Показано, что прививка кислородсодержащих групп к макромолекулам ПО приводит к интенсификации адгезионного взаимодействия с металлами и полярными полимерами. Это обусловливается реализацией специфических межфазных взаимодействий привитых полярных групп макромолекул. Уровень адгезионной прочности и ее изменения при воздействиях тепловых факторов и жидких сред обусловливается перераспределением низкомолекулярных веществ в межфазной зоне.

Разработаны рецептура и технология нанесения на поверхность металлов, а также синтетических и стеклянных волокон в условиях их поточного производства клея-расплава на основе модифицированных полиолефинов,

Разработанные материалы использованы на: Гомельском радиозаводе, МП "Поиск", ПО МТЗ, ПО "Белсельэлектросетьстрой".

Результаты работы могут использоваться научно-исследовательскими организациями и предприятиями, перерабатывающими и применяющими полимерные композиционные материалы, полимерные клеи с высокой текучестью и скоростью отверждения.

РЭЗІЮМЭ

Каспяровіч Вольга Міхайлаўна

Тэхналогія і ўласцівасці адгезіваў на аснове алефінавых палімераў з прышчэпленымі групамі

Поліалефін, тэрмапласт, кампазіцыйны матэрыял, мадыфікаванне, прышчэпка, функцыянальная група, адгезійнае злучэнне, адгезійная трываласць, сумяшчальнасць, тэрмічнае кантактаванне, метал, поліамід 6, поліэтылентэрэфталаат.

Аб'екты даследавання - поліэтылен высокага ціску і ПЭВД, мадыфікаваны прышчэпкай меціленбутандыавай кіслаты і малеінавага ангідрыду; поліпрапілен; поліэтылен нізкага ціску. У якасці падложак выкарыстаны фальгі са сталі, медзі і алюмінію, поліаміду 6, поліэтылентэрэфталаату.

Мэта работы - вывучэнне фактараў, вызначаючых адгезійнае ўзаемадзеянне алефінавых палімераў з прышчэпленымі кіслародутрымліваючымі функцыянальнымі групамі з металамі і палярнымі тэрмапластамі і распрацоўка тэхналогіі адгезійных злучэнняў з павышанай адгезійнай трываласцю.

Эксперыменты праводзіліся на машынах ZP-40, прыборы ДІРТ-АМ, дэрыватографе OD-102, ІК-спектрафатометры UR-20 і M-80, мікракаларыметры ДСМ-3А, даследчым комплексе АСМ і Ieol 50A.

Паказана, што прышчэпка кіслародутрымліваючых груп да макрамалекул ПА прыводзіць да павелічэння адгезійнага ўзаемадзеяння з металамі і палярнымі палімерамі. Гэта абумоўліваецца рэалізацыяй спецыфічных міжфазных узаемадзеянняў прышчэпленых палярных груп макрамалекул. Узровень адгезійнай трываласці і яе змяненні пры ўздзеянні цеплавых фактараў і вадкіх асяроддзяў абумоўлены пераразмеркаваннем нізкамалекулярных рэчываў у міжфазнай зоне.

Распрацаваны рэцэптура і тэхналогія нанясення на паверхні металаў, а таксама сінтэтычных і шкляных валокнаў ва ўмовах іх паточнага атрымання клея-расплава на аснове мадыфікаваных поліалефінаў.

Распрацаваныя матэрыялы ўкаранены на Гомельскім радыезаводзе, МП "Пошук", ПА МТЗ, АА "Белсельэлектрасеткабуд".

Вынікі працы могуць ужывацца навукова-даследчымі арганізацыямі і прадпрыемствамі, якія перапрацоўваюць і выкарыстоўваюць палімерныя матэрыялы, палімерныя клеі з высокай цяжучасцю і куткасцю ацвярджэння.

SUMMARY

Kasperovich Olga Mikhailovna

Technology and properties of adhesives based on olefine polymers containing grafted functional groups

Polyolefine, thermoplastic, composite material, modification, grafting, functional group, adhesive joint, adhesional strength, compatibility, thermal contact, metal, polyamide 6, polyethylenetereftalate.

The object of research was low density polyethylene both pure and modified by grafting methylenebutandioacid, maleic anhydride; polypropylene, high density polyethylene. Foils of steel, copper, aluminum, polyamide 6 and polyethylenetereftalate were as substrates.

The purpose was to study factors that determine adhesional interaction between olefine polymers containing grafted oxygen-containing functional groups and metals as well as polar thermoplastics? along with working out a technology for making adhesive joints possessing increased adhesional strength.

The experiments were carried out using on machine ZP-40, instrument IIRT-AM, derivatograph OD-102, IR-spectrophotometer DSM-3A, testing system ASM and microscope Ieol 50A.

It was revealed that oxygen-containing groups grafted on to PO macromolecules led to a more intensive adhesional interaction with metals as well as with polar polymers which was thought to result from specific interphase interactions with the grafted macromolecular polar groups.

The adhesional interaction in FPO-metal system is of dynamic-adsorption equilibrium type owing to redistribution of low-molecular weight substances within the interphase zone.

formulations and technology were designed for applying molten adhesives based on modified polyolefines onto metallic parts, and also onto syntetic and glass fibre at commercial production conditions.

The designed materials have been used at Gomel Radio Plant, Firm «Poisk», MTZ Plant, Beiselectrosetstroi Company.

The results obtained can be used at reseach centres and plants processing and using polymer composites and polymer adhesives having high flow indices and curing at high rates.

Касперович Ольга Михайловна

**ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ
ОЛЕФИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПРИВИТЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

Подписано в печать 27.01.98. Формат 60х84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Усл. кр. -отт. 1,4. Уч. -изд. л. 1,2.

Тираж 80 экз. Заказ 29 .

Белорусский государственный технологический университет
220630, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
технологического университета.
220630, Минск, Свердлова, 13.