

Н. Е. Темникова, С. Н. Русанова, О. В. Стоянов

КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СТАЛЬ-АДГЕЗИВ-СТАЛЬ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

Ключевые слова: сополимеры этилена, аминосиланы, глицидоксисиланы, адгезия на сдвиг.

Исследовано влияние силанольной модификации на адгезионную способность двойных и тройных сополимеров этилена. Установлен оптимальный состав композиции с наилучшими адгезионными характеристиками системы сталь-полимер-сталь.

Key words: ethylene copolymers, aminosilanes, glycidoxy silanes, shear adhesion

The influence of silanol modification on the adhesive ability of binary and ternary ethylene copolymers was investigated. The optimum composition with the best adhesive characteristics of the system steel-polymer-steel was set.

Традиционно при изоляции стальных труб используются термопластичные материалы на основе сополимеров этилена. Высокий уровень стойкости и долговечности адгезионных соединений может быть обеспечен только при достаточно высоких прочностных характеристиках граничного слоя адгезива и одновременно сильного межфазного взаимодействия. Эффект упрочнения межфазных связей удастся достигнуть при осуществлении термического адгезионного контактирования в присутствии введенных в адгезив низкомолекулярных добавок, способных одновременно прочно закрепляться на поверхности металла и химически связываться с цепями полимеров [1, 2]. Такими свойствами обладают соединения, содержащие аминные группы [3], а также органосиланы [4].

Традиционно аминосиланы используются в качестве усилителей адгезии в полиуретановых герметиках, при отверждении эпоксидной смолы и полисульфидных олигомеров. Отверждение эпоксидной смолы аминными отвердителями, содержащими в своей структуре алкоксигруппы, связанные с атомом кремния, повышают адгезионную прочность к таким подложкам, как алюминий и его сплавы [5].

Адгезионный эффект аминоалкоксисиланов при модификации полиуретановых герметиков связывают с химической активностью аминных групп адгезива с изоцианатными группами отвердителя, в результате чего происходит превращение концевых изоцианатных групп в концевые метоксигруппы с последующим взаимодействием алкоксигрупп с поверхностью субстрата [6-8].

Глицидоксипропилтриметоксисилан используется в качестве добавки для полиэфиров, полиакрилатов, полисульфидов, уретанов, эпоксидных, акриловых смол, улучшающей их адгезию к стеклу, алюминию, стали и другим субстратам. Водные и спиртовые растворы глицидоксисилана используют для улучшения адгезии эпоксидной смолы к алюминиевым пластинам.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) Evatane2020 и Evatane 2805 (ATOFINA) с содержанием винилацетата 19 и 27 % масс соответственно; сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым

ангидридом (СЭВАМА) марок Orevac 9707 и Orevac 9305 (Arkema) с содержанием винилацетата 13 и 26% масс. Модификаторы - γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) и (3-глицидоксипропил)триметоксисилан (ГС).

Адгезив получали путем реакционного смешения компонентов в интервале концентраций модификаторов от 0 до 10% мас. на вальцах при температуре 120°C и дальнейшем прессованием при температуре 160°C [9,10].

Испытания адгезии на сдвиг растяжением образцов в виде двух пластин размером 2х20х60 мм, склеенных между собой с одинарной нахлесткой длиной 15 мм проводилось согласно ГОСТ 14759-69. Формирование образцов осуществлялось при 160°C в течение 10 минут. Испытания проводились при скорости движения нагруженного зажима 10 мм/мин до разрушения образца на разрывной машине Р-0,5 через сутки после формирования адгезионного соединения

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие функциональных групп адгезива и субстрата рассмотрено во многих работах, однако оптимальное содержание активных групп в адгезиве зачастую подбирают эмпирически, так как в большинстве случаев отсутствует пропорциональность между адгезионной прочностью и содержанием в адгезиве функциональных групп. Эта зависимость часто имеет экстремальный характер, и с увеличением содержания функциональных групп адгезионная прочность, достигнув определенного предела, перестает возрастать.

Ранее в работах [11-14] была исследована адгезионная прочность материалов к стали. Однако для комплексной характеристики клеев-расплавов необходимо исследование прочности клеевого соединения на сдвиг.

Основываясь на анализе литературных данных, следовало ожидать повышение адгезионной прочности композиций на основе полиолефинов и amino- и глицидоксисиланов к различным субстратам (стали, алюминию).

При модификации сополимеров этилена с винилацетатом прочность клеевого шва возросла для СЭВА20 в 1,5 раза и максимальная прочность

клеевого соединения наблюдается при концентрации модификатора 10% мас.

Аналогичные результаты наблюдаются и для СЭВА27. Прочность клевого соединения возросла в 1,3 раза. Максимальная прочность клевого соединения наблюдается при модификации модификатора АГМ-9 3% мас. (рис.1.)

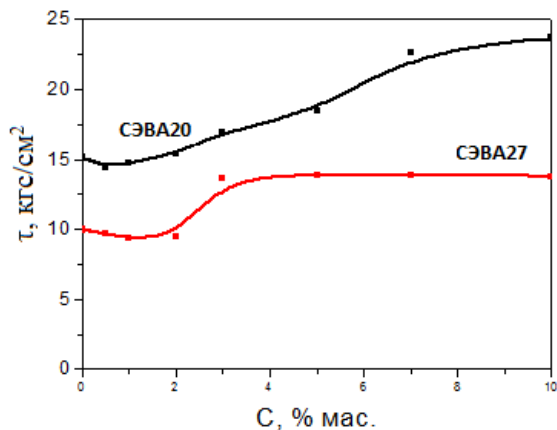


Рис. 1 – Адгезионная прочность на сдвиг сталь-полимер-сталь (СтЗ) СЭВА20 и СЭВА27 (АГМ-9)

При введении ГС в полиэтилен изменение прочности клевого соединения к стали не изменяется, а при введении ГС в сополимер СЭВА 20 мы наблюдаем снижение прочности клевого соединения к стали.

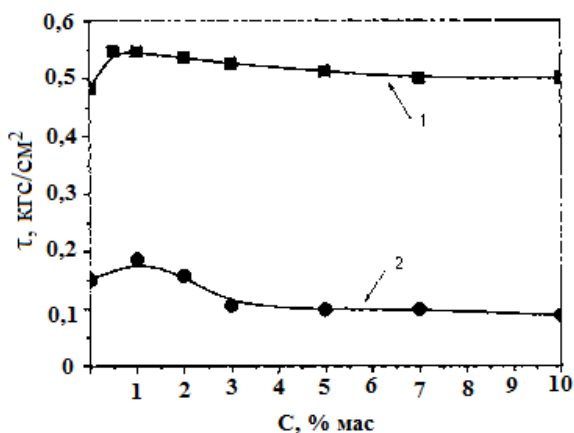


Рис. 2 - Прочность клевого соединения сталь-адгезив-сталь (СтЗ): 1 - ПЭ153 -ГС; 2 - СЭВА20 - ГС

Введение звеньев малеинового ангидрида в сополимеры этилена способствует повышению прочности клевого соединения, можно было ожидать и увеличения прочности клевого соединения на сдвиг, что и было доказано экспериментально.

Установлено, что при введении до 2% масс. АГМ-9 наблюдается увеличение прочности клевого соединения сталь-адгезив-сталь для полимера СЭВАМА13 в 1,2 раза, а для СЭВАМА26 в 1,5 раза. При введении до 3% масс. АГМ-9, дальнейшее увеличение концентрации модифицирующей добавки приводит к уменьшению прочности клевого соединения.

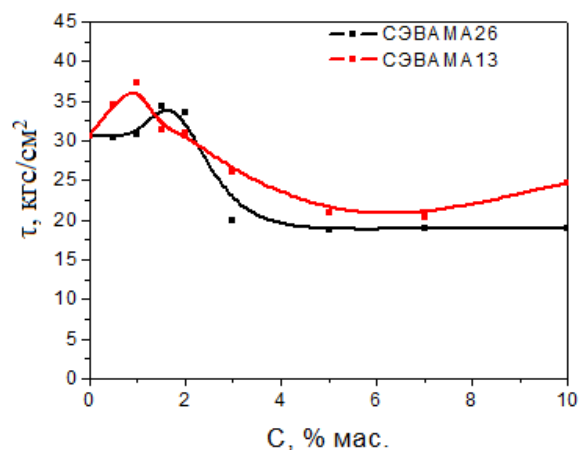


Рис. 3 – Адгезионная прочность на сдвиг сталь-полимер-сталь (СтЗ) СЭВАМА26 и СЭВАМА13 (АГМ-9)

Аналогичные результаты получены и для систем СЭВАМА-ГС. Прочность клевого соединения при введении 2% ГС в СЭВАМА13 увеличивается в 1,8 раза, а 3% в СЭВАМА26 в 1,5 раза. Дальнейшее увеличение концентрации модифицирующей добавки приводит к неизменности прочности клевого соединения.

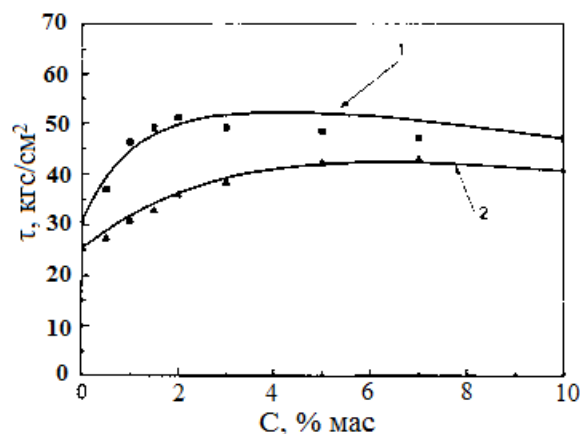


Рис. 4 - Прочность клевого соединения сталь-адгезив-сталь (СтЗ): 1 - СЭВАМА13-ГС; 2 - СЭВАМА26 - ГС

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках выполнения комплексного проекта по договору №02.G25.31.0037, согласно постановлению Правительства Российской Федерации № 218 от 9 апреля 2010 г

Литература

1. Повстугар В. И. Строение и свойства поверхности полимерных материалов/ В. И. Повстугар, В. И. Кодолов, С. С. Михайлова. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
2. Авотиньш Я. Я. Влияние жидких сред различной природы на стабильность адгезионной прочности соединений полимер – сталь/ Я. Я. Авотиньш, А. В. Юртаев, М. М. Калнинь// В кн.: Модификация полимерных материалов. – Рига: РПИ, 1985. – С. 75-84.
3. Starostina I. A. The role of primary aromatic amines in the intensification of adhesion interaction in polyethylene steel system/ I. A. Starostina, O. V. Stoyanov, V. V.

- Kurnosov, R. Ja. Deberdeev, S. A. Bogdanova// Intern. J. Polymeric Mater. – 1999. – V.44. – P. 35 – 51.
4. Калнинь М. М. Кинетика процессов адгезионного взаимодействия полиолефинов с металлами в условиях контактного термоокисления. Адгезионное взаимодействие в присутствии адсорбционных наполнителей/ М. М. Калнинь, Ю. Я. Малерс// Изв. АН Латв. ССР. Сер. Химия. – 1985. – №5. – С. 575-581.
 5. Кочнова З. А. Отверждение эпоксидных олигомеров с участием аминопропилатриэтоксисиланов/ З. А. Кочнова, А. В. Беляев, Г. П. Цейтлин // ЛКМ. – 1990. -№1. –С. 24 – 27.
 6. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров/ А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 391 с.
 7. Вакулов В. Л. Физическая химия адгезии полимеров/ В. Л. Вакулов, Л. М. Притыкин . – М.: Химия, 1984. – 224 с.
 8. ГОСТ 24866-99. Стеклопакеты клееные строительного назначения. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 40 с.
 9. Темникова, Н.Е. Влияние аминосодержащего модификатора на свойства сополимеров этилена/ Н.Е. Темникова, С.Н. Русанова, Ю.С. Тафеева, С.Ю. Софьина, О.В. Стоянов// Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. - №4. - С. 32-39.
 10. Temnikova, N.E. The Effect of an Amino-Containing Modifier on Properties of Ethylene Copolymers. N.E. Temnikova, S.N. Rusanova, Yu.S. Tafeeva, S.Yu. Sofina, and O.V. Stoyanov. POLYMER SCIENCE SERIES D. - 2012. – Vol.5 - №4. - P. 259-265.
 11. Русанова С. Н. Модификация сополимеров этилена с винилацетатом предельными алкоксисиланами: дис. канд. тех. наук/ С. Н. Русанова. Казань, 2000. – 120 с. мой дисер
 12. Темникова, Н.Е. Влияние аминосодержащего модификатора на свойства сополимеров этилена/ Н.Е. Темникова, С.Н. Русанова, С.Ю. Софьина, О.В. Стоянов, Р.М.Гарипов, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов// Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. - №7. - С. 18-22.
 13. Петухова О. Г. Растворимость, структура и свойства смесей сополимеров этилена с винилацетатом с алкоксисиланами: дис. канд. хим. наук/ О. Г. Петухова. Москва, 2005 . – 113 с.
 14. Чалых, А.Е. Влияние этилсиликата на адгезию сополимеров этилена с винилацетатом к стали /А.Е. Чалых, В.К.Герасимов, С.Н. Русанова, О.В. Стоянов/ Вестник Казанского технологического университета. – 2006. - №2. - С. 184-187.

© **Н. Е. Темникова** – канд. хим. наук, ассистент каф. технологии пластических масс КНИТУ; **С. Н. Русанова** - канд. техн. наук, доцент каф. технологии пластических масс КНИТУ; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, профессор, зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.