

Н. Е. Темникова, О. В. Стоянов, А. Е. Чалых,
В. К. Герасимов, С. Н. Русанова

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ключевые слова: сополимеры этилена, аминоалкоксисилан, фазовые диаграммы.

Исследована растворимость компонентов в широком диапазоне температур и составов в системах сополимеры этилена - аминоалкоксисилан. Построены диаграммы фазового состояния. Выявлены температурные и концентрационные области изменения растворимости и изучена структура модифицированных сополимеров.

Keywords: copolymers of ethylene, aminoalkoxysilane, phase diagrams.

The solubility of components has been studied in a wide range of temperatures and compositions in the systems copolymers of ethylene – aminoalkoxysilane. Phase diagrams have been constructed. Temperature and concentration areas of changes in solubility have been identified and structure of the modified copolymers has been studied.

Введение

Этиленовые сополимеры широко используются для получения материалов и изделий различного назначения, в том числе защитных покрытий и адгезивов. В связи с этим возникает потребность в постоянном улучшении свойств существующих материалов, так как синтез принципиально новых полимеров затруднен. Таким образом, расширить область применения промышленно-выпускаемых сополимеров этилена возможно путем их модификации. Одним из эффективных способов модификации является введение кремнийорганических соединений. Введение таких добавок позволяет достигнуть изменения различных свойств полимеров [1-3], в том числе и адгезионных характеристик [4, 5].

Так γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) применяют в стекловолоконной и лакокрасочной промышленности для улучшения адгезии различных полимеров и покрытий (акрилаты, алкиды, полиэфир, полиуретаны) к неорганическим субстратам (стекло, алюминий, сталь, и др.) и повышения водостойкости и антикоррозионной устойчивости лакокрасочных материалов. Кроме того используется в качестве добавок для пигментирования (усиливают взаимодействие пигмента с полимерной основой композиционного или лакокрасочного материала).

Для оптимизации состава полимерных композиций и условий формирования структуры смесей значительный интерес представляет информация о фазовой организации этих систем [5].

Несмотря на то, что существуют работы, посвященные повышению адгезии к различным субстратам при модификации сополимеров этилена аминосиланами [6-8], информация о влиянии моноаминофункционального силана на фазовое равновесие и фазовую структуру полиолефиновых композиций в литературе отсутствует.

Цель настоящей работы явилось изучение формирования фазовой структуры силанольно-модифицированных сополимеров этилена с винилацетатом и с винилацетатом и малеиновым ангидридом в широком диапазоне температур и составов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались сополимеры этилена с винилацетатом Evatane2020 (СЭВА20) и Evatane 2805 (СЭВА27)

содержанием винилацетата 20 и 27% масс соответственно; сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом марок Orevac 9307 (СЭВАМА13) и Orevac 9305 (СЭВАМА26) с содержанием винилацетата 13 и 26% масс. Основные характеристики сополимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики сополимеров этилена

Условное обозначение	Содержание ВА, %	Содержание МА, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	M_v	ПТР, г/10мин 125 $^\circ\text{C}$
СЭВА20	20	-	80	44000	2,23
СЭВА27	27	-	72	57000	0,74
СЭВАМА26	26	1,5	47	20000	11,13
СЭВАМА13	13	1,5	92	73000	1,1

В качестве модификатора был использован силан, содержащий аминогруппу - γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9). Прозрачная бесцветная жидкость с молекулярной массой 221. Плотность 962 кг/м³. Показатель преломления $n_{20}^d = 1,4178$, содержание аминных групп 7-7,5%. Температура плавления -70 $^\circ\text{C}$.

Определение состава сосуществующих фаз и коэффициентов взаимодиффузии осуществлялось обработкой ряда интерферограмм полученных микроинтерференционным методом. Для проведения измерений использовался интерферометр ОДА-3. Измерения проводились в диапазоне температур от 50 до 150 $^\circ\text{C}$. Для построения профилей распределения концентраций по интерференционным картинам необходимы температурные зависимости показателя преломления компонентов [9-10]. Измерения показателя преломления проводили на рефрактометре Аббе ИРФ-454 БМ в диапазоне температур 20 ÷ 150 $^\circ\text{C}$.

Структуру модифицированных сополимеров исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Выявление фазовой структуры осуществляли травлением поверхности образцов в плазме высокочастотного кислородного разряда с последующим приготовлением одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Просмотр образцов проводили на ПЭМ EM-301 (Philips», Голландия).

Результаты и их обсуждение

Кинетика смешения компонентов

Типичные интерферограммы зон взаимодействия систем СЭВА (СЭВАМА) – модификатор представлены на рис. 1.

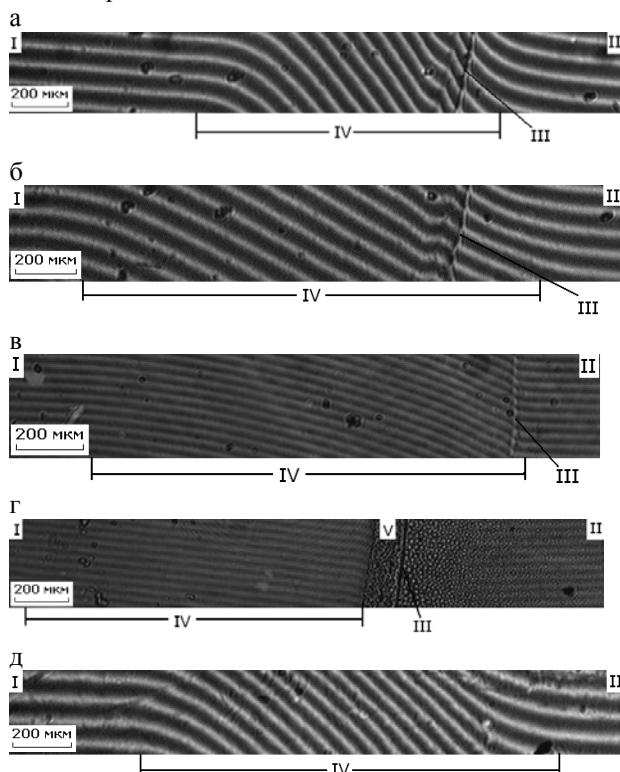


Рис. 1 – Интерферограммы зон взаимодействия в системах: а – СЭВАМА26-АГМ9 (100°C); б – СЭВАМА26-АГМ-9 (60°C – охлаждение); в – СЭВА20-АГМ-9 (120°C); г – СЭВА20-АГМ-9 (90°C – охлаждение), д – СЭВАМА26-АГМ-9 (140°C)

Предварительными исследованиями было показано, что при высоких температурах процесс взаимодействия полностью обратим, т.е. возникающие при понижении температуры фазовые структуры при повышении температуры вновь растворяются. Это означает, что сетка диффузионного эксперимента или не формируется, или возникает и распадается при диффузии модификатора, что маловероятно.

Как известно, при взаимодействии полимеров с модификатором возникают переходные зоны, в пределах которых структура, состав и свойства непрерывно изменяются при переходе от одной фазы к другой.

Для всех систем наблюдается картина, характерная для частично совместимых систем с преимущественным растворением алкоксисиланов в расплаве сополимеров.

На интерферограммах четко выражена фазовая граница (III), область диффузионного растворения модификаторов в расплаве сополимеров (IV) и фазы чистого сополимера (I) и модификатора (II). С понижением температуры ситуация в системах изменяется: вблизи межфазной границы наблюдается область помутнения с выделением частиц дисперсной фазы в расплаве сополимера (V) и сополимера в

модификаторе. Однако при повторном повышении температуры помутнение исчезает, что говорит об обратимости фазовых превращений, происходящих в системах.

Однако были зарегистрированы и совместимые системы и соответствующие этому растворению температуры. АГМ-9 является совместимым в системах СЭВА27 – АГМ-9, СЭВАМА26 – АГМ-9 (рис. 1д) при температуре выше 100°C, системы СЭВА20 – АГМ-9 (при температуре выше 120°C) и СЭВАМА13 – АГМ-9 (при температуре выше 150°C).

Типичные профили распределения концентраций в этих системах представлены на рис. 2.

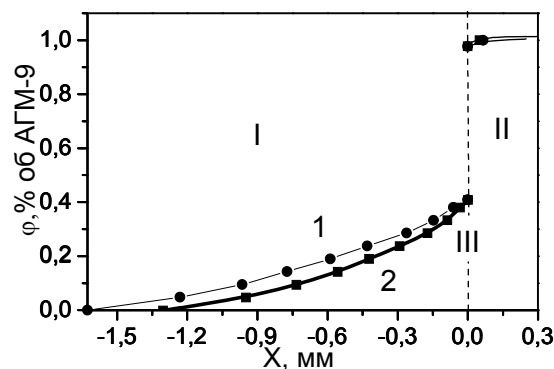


Рис. 2 – Профили распределения концентраций в системе СЭВАМА13 – АГМ-9 при 135°C. Время диффузии: 1 – 11 мин, 2 – 7 мин. I – зона диффузии АГМ-9 в СЭВАМА13, II – зона диффузии СЭВАМА13 в АГМ-9, III – граница раздела фаз

На размер диффузионной зоны оказывает влияние несколько факторов: температура и время наблюдения.

Можно видеть, что размеры диффузионных зон по обе стороны от границы раздела фаз увеличиваются во времени, тогда как значение концентраций вблизи межфазной границы при изотермических условиях проведения процесса не изменяют своего значения.

Влияние температуры имеет ряд характерных особенностей. Чем выше температура, тем на большее расстояние диффундируют молекулы модификатора за равные промежутки времени, тем больше размер диффузионной зоны. Такой характер распределения концентрационных профилей при изменении температуры свидетельствует о том, что эти системы относятся к классу систем с ВКТС [9].

На рисунке 3 приведены кинетические кривые перемещения изоконцентрационных плоскостей при различных температурах для исследованных систем.

Несмотря на то, что кинетика движения фронта модификатора в матрицу сополимера имеет линейную зависимость, ИК-спектроскопия показала, что все исследуемые системы вступают в химическое взаимодействие [10]. Можем предположить, что метод интерферометрии не позволил зафиксировать химическую реакцию при данных временах наблюдения. Скорость химической реакции соизмерима или несколько превышает скорость диффузии, и движение модификатора происходит уже в хими-

чески измененную матрицу, что является причиной отсутствия изгибания движения фронта модификатора в сополимер. Образующаяся матрица является растворимой в сополимере, поэтому мы не наблюдаем фазовый распад при повторном нагревании.

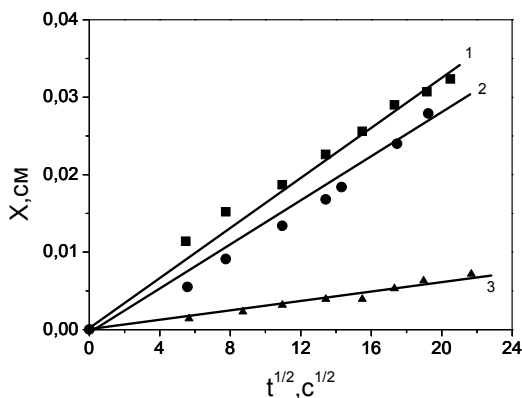


Рис. 3 – Временная зависимость размера диффузионной зоны СЭВАМА26 – АГМ-9 при разных температурах: 1 – 140°C, 2 – 120°C, 3 – 100°C

С увеличением температуры характер распределения концентраций в зоне диффузионного смешения компонентов сохраняется. Изменяется лишь скорость движения изоконцентрационных плоскостей. Угол наклона этих зависимостей изменяется при изменении температуры: чем выше температура, тем больше угол наклона прямой в координатах $X - t^{1/2}$. Тангенс угла наклона кинетических прямых пропорционален коэффициенту диффузии модификатора в матрицу. Следовательно, чем больше угол наклона, тем выше численное значение коэффициента диффузии.

Фазовые равновесия

Рассмотрение диффузионных зон взаимодействующих сополимеров и модификаторов позволяют нам получить не только концентрационные профили, но и фазовые диаграммы изучаемых систем путем количественной обработки интерферограмм, полученных при различных температурах.

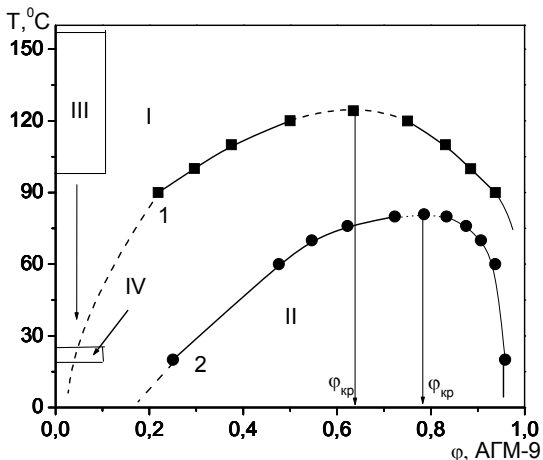


Рис. 4 – Фазовые диаграммы систем сополимер этилена с винилацетатом – АГМ-9: 1 – СЭВА20; 2 – СЭВА27; I, II – области истинных растворов, гетерогенного состояния; III – область приготовления композиций; IV – область исследования структуры и физических свойств

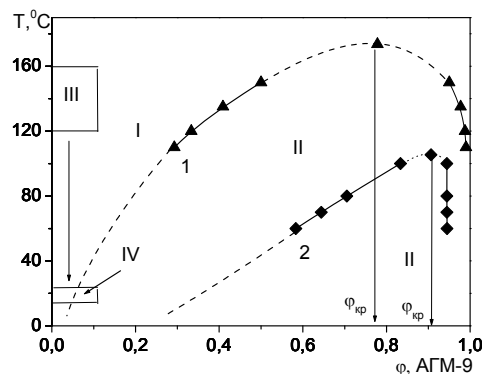


Рис. 5 – Фазовые диаграммы систем сополимер этилена с винилацетатом и маленновым ангидридом – АГМ-9: 1 – СЭВАМА13; 2 – СЭВАМА26; I, II – области истинных растворов, гетерогенного состояния; III – область приготовления композиций; IV – область исследования структуры и физических свойств

Все фазовые диаграммы представляют собой две бинадальные кривые: правая ветвь бинадали соответствует растворимости сополимера в модификаторе и находится в области бесконечно разбавленных растворов. Вторая бинадальная кривая характеризует растворимость модификаторов в сополимерах и располагается в достаточно широкой концентрационной области. С повышением температуры растворимость модификаторов в сополимере повышается.

На всех фазовых диаграммах (рис. 4, 5) нанесены области, соответствующие температурно-концентрационным областям смешения компонентов (область III) и области, соответствующие исследованию структуры смесей и их физических свойств (область IV). На диаграммах видно, что приготовление смесей происходит в однофазной области (область I на диаграммах). При понижении температуры фигуративная точка систем пересекает бинадальную кривую, и система переходит в гетерогенную область (область II на диаграммах). Происходит фазовый распад, который однозначно фиксируется на электронно-микроскопических изображениях (рис. 6,7). Судя по полученным микрофотографиям, в смесях с СЭВАМА13, выделившиеся фазы имеют размеры от 0,1 до 1 мкм, тогда как для СЭВАМА26 частицы дисперсной фазы имеют размер от 50 до 100 нм.

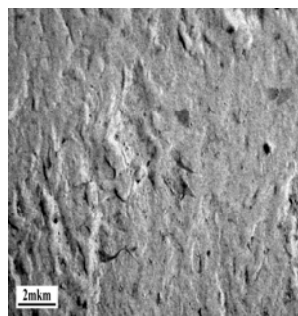


Рис. 6 – Микрофотография СЭВАМА13 – АГМ-9 (10%)

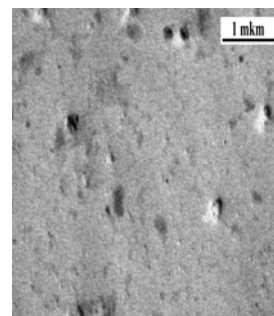


Рис. 7 – Микрофотография СЭВАМА26 – АГМ-9 (10%)

Частицы, выступающие над поверхностью, травленной в плазме высокочастотного кислородного разряда, имеют меньшую скорость травления по сравнению с дисперсионной средой. Ранее было показано [11], что наименьшую скорость травления среди карбо- и гетероцепных полимеров имеют полисилоксаны. Таким образом, можно сделать вывод, что дисперсная фаза обогащена силоксанами.

С увеличением содержания как в СЭВА, так и в СЭВАМА групп винилацетата растворимости модификаторов АГМ-9 увеличиваются. При этом тенденция изменения растворимости одинакова для высоко- и низкотемпературных областей.

Обогащение поверхности композиции силоксаном способствует повышению адгезионных характеристик к различным субстратам, в частности к полиэтилентерефталату.

Заключение

Таким образом, комплексные исследования диффузионных, фазовых и структурно-морфологических характеристик композиций позволяют идентифицировать вклад химических реакций в изменение фазового равновесия и формирование фазовой структуры.

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. Стоянов, О.В. Модификация промышленных этилен-винилацетатных сополимеров предельными алкоксисиланами / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова, Р.М.Хузаханов, О.Г.Петухова, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов// Вестник Ка-

занского технологического университета. - 2002.- №1-2.- С.143-147.

2. Чалых А.Е. Формирование фазовой структуры силанольно-модифицированных полимеров этилена с винилацетатом/ А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов, О.Г.Петухова, Г.С.Кулагина, С.А.Писарев// ВМС. - 2006. - №10 - С.1801-1810.
3. O.V.Stoyanov, S.N. Rusanova, R.M.Khuzakhanov, O.G.Petuhova, T.R.Deberdeev. Russian Polymer News, 7 (4), 7 (2002).
4. Temnikova, N.E. The Effect of Aminoalkoxy and Glycidoxalkoxy Silanes on Adhesion Characteristics of Double and Triple Copolymers of Ethylene / N. E. Temnikova, S. N. Rusanova, S. Yu. Sofina, O. V. Stoyanov, R. M. Garipov, A. E. Chalykh, and V. K. Gerasimov// POLYMER SCIENCE SERIES D. - 2014. - Vol.7 - №3. - P. 84-187.
5. Temnikova, N.E. Influence of aminoalkoxy- and glycidoxalkoxysilanes on adhesion characteristics of ethylene copolymers / N. E. Temnikova, S. N. Rusanova, S. Yu. Sofina, O. V. Stoyanov, R. M. Garipov, A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, G. E. Zaikov.// Polymers Research Journal. - 2014. - Vol.8 - №4. - P. 305-310.
6. Осипчик В.С. Разработка и исследование свойств силанольно-модифицированного полиэтилена/ В.С.Осипчик, Е.Д.Лебедева, Л.Г.Василец// Пластические массы. - 2000. - №9. - С.27-31.
7. Кикель, В.А. Сравнительный анализ структуры и свойств сшитых различными методами полиэтиленов/ В.А.Кикель, В.С.Осипчик, Е.Д.Лебедева// Пластические массы. - 2005. - №8. - С.3-6.
8. Полимерные смеси. В 2-х томах / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 1224 с.
9. Русанова, С.Н. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия глицидоксиалкана и сополимеров этилена / С.Н. Русанова, Н.Е. Темникова, О.В. Стоянов, В.К. Герасимов, А.Е. Чалых // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - №22. - С. 95-96.
10. Темникова Н.Е. Влияние amino- и глицидоксиалкоксисиланов на формирование фазовой структуры и свойства этиленовых сополимеров: дис. канд. хим. наук/ Н.Е.Темникова. Казань, 2013. - 154 с.

© Н. Е. Темникова – канд. хим. наук асс. каф. технологии пластических масс КНИТУ; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mi.ru; А. Е. Чалых - д-р хим. наук, проф., зав. лаб. ИФХЭ РАН; В. К. Герасимов - д-р хим. наук, проф. ИФХЭ РАН; С. Н. Русанова - канд. техн. наук доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ

© N. E. Temnikova - PhD (Chemistry), assistant (KNRTU); O. V. Stoyanov - Professor, Doctor of technical Science, Dean at Faculty of Technology, processing and certification of plastics and composites, Head of Department "Technology of Plastics" at KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru; A. E. Chalykh - D.Sc.(Chemistry), professor (IPCE); V. K. Gerasimov - D.Sc.(Chemistry), professor (IPCE); S. N. Rusanova - PhD (Engineering), assistant professor (KNRTU).