

Адгезионноспособные пленочные материалы для ПКМ

Adhesive-capable film materials for PCM

А.А. КУЛЬКОВ, Ю.В. АНТИПОВ, Г.Г. КОНКИНА, А.Н. ПУРИНА

A.A. KULKOV, Y.V. ANTIPOV, G.G. KONKINA, A.N. PURINA

АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково, Московская обл., Россия
Central Research Institute for Special Machinery JSC, Khotkovo, Moscow Region, Russia
nastya-miti@mail.ru

В данной работе рассмотрена возможность соединения слоев полимерных композиционных материалов (ПКМ) адгезивами на основе химически модифицированного полиэтилена. Исследована адгезионная прочность между стеклопластиком на основе эпоксидного связующего и адгезивами на основе различных сополимеров этилена, а также изучено влияние температуры и давления на адгезию между материалами.

Ключевые слова: адгезионноспособный материал, адгезив, адгезионная прочность, модифицированный полиэтилен, сополимер этилена

This paper considers the possibility of joining layers of polymer composite materials (PCM) with adhesives based on chemically modified polyethylene. The adhesive strength between epoxy fiberglass and adhesives (various ethylene copolymers) was investigated. The influence of temperature and pressure on the adhesion between materials has been studied.

Keywords: adhesive-capable material, adhesive, adhesive strength, modification of polyethylene, ethylene copolymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-8-10

Современный уровень развития ПКМ позволил значительно расширить области их применения в широком диапазоне температур в различных климатических зонах. Одним из перспективных направлений является применение ПКМ в изделиях, длительно работающих в условиях повышенных давлений, высокой влажности, а также в водной (в т.ч. морской) среде. Гетерогенная структура, повышенная пористость, зависимость механических свойств от воздействия водной среды значительно ограничивают области применения ПКМ. Повышение эффективности и работоспособности изделий из ПКМ возможно при использовании защитных герметизирующих покрытий.

Среди имеющейся номенклатуры герметизирующих материалов (резиновые смеси кападрованные, лакокрасочные и пленочные материалы) наибольший интерес представляют пленочные материалы.

Сочетание герметизирующего покрытия на основе пленочного материала с ПКМ позволит без значительного увеличения веса повысить работоспособность изделий. Основным направлением решения проблемы применения пленочных материалов в качестве герметизирующего слоя является обеспечение требований по получению адгезионной прочности на границе раздела «покрытие – ПКМ». Адгезия к поверхности ПКМ является одним из важнейших свойств покрытий. Потеря адгезии приводит к утрате механической устойчивости конструкции из ПКМ и к ее разрушению [1, 2].

Адгезия, как известно, представляет собой крайне сложное явление, включающее в себя как механическое (реологическое), так и физико-химическое (межмолекулярное) взаимодействие [3]. В любом случае ответственность за протекание того или иного механизма несет наличие в полимере полимерных функциональных групп [4, 5]. Чем больше этих групп содержит полимер, тем выше его адгезионные свойства. Такими полярными группами являются карбоксильные, гидроксильные, амидные группы и др. [1, 5, 6].

В данной статье рассмотрены сополимеры на основе полиолефинов и их способность повысить адгезионную прочность пленочного материала к ПКМ и обеспечить технологичность при изготовлении на его основе защитных герметизирующих покрытий.

В качестве адгезивов в статье рассмотрены сополимер этилена с винилацетатом марки 11306-075 ТУ 20.16.10-211-00203335-2017 и сополимеры этилена марки «Эталитен» ТУ 2211-001-60870249-2009.

Известно, что образование адгезионной связи между молекулами адгезива и поверхностью ПКМ (субстрат) происходит при формировании поверхности контакта с дальнейшим возникновением связей. Для формирования контакта поверхностей адгезива и субстрата важную роль играют температура и давление, а также структура и природа покрываемой поверхности. Температура и давление оказывают влияние на реологию адгезива и диффузию сегментов макромолекул адгезива в поверхность субстрата, а от структуры и природы поверхности субстрата зависят адсорбционные явления, такие как смачивание. Протекание реологических и диффузионных процессов является необходимым условием межмолекулярного взаимодействия и возникновения адгезионных связей [6, 7].

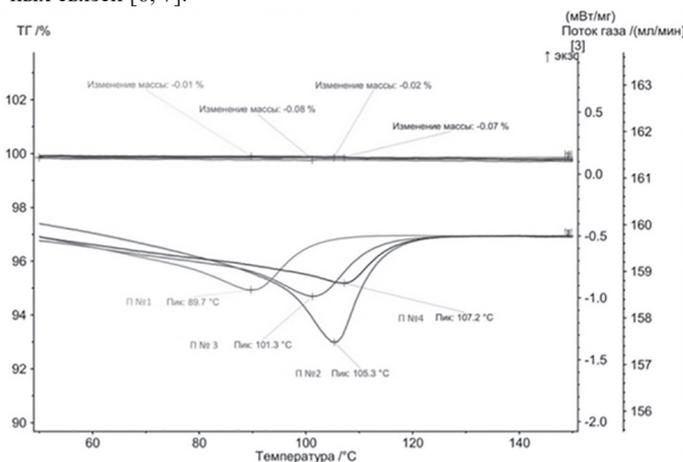


Рис. 1. ТГ- и ДТА-кривые исследованных образцов адгезивов.

П №1 – адгезив на основе сополимера этилена с винилацетатом, П №2 – адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой, П №3 – адгезив на основе сополимера этилена с малеиновым ангидридом, П №4 – адгезив на основе сополимера этилена с этилакрилатом).

Учитывая разнообразие причин, определяющих адгезионную прочность, была проведена оценка свойств выбранных адгезивов, таких как температура плавления, интервал температур нахождения в вязкотекучем состоянии, потеря массы в данном интервале температур (рис. 1). Исследование термических свойств пленочного материала на основе адгезивов марки 11306–075 и марки

«Эталитен» проводили с использованием прибора синхронного термического анализа TG NETZSCH F3 Jupiter. Условия проведения эксперимента: тигель – Pt с корундовой вставкой (Al_2O_3), среда – воздух, скорость подъема температуры – 10 К/мин, диапазон температур 25–200°C.

Как видно из рисунка 1, температура плавления представленных материалов находится в интервале температур от 90 до 107°C. Потеря массы составила не более 0,1%.

В качестве ПКМ (субстрата) был выбран стеклопластик на основе стеклоткани Т-10-14 и хлорсодержащего эпоксидного связующего ЭХД-У. Для оценки возможности формирования адгезионных связей между адгезивом и ПКМ (субстратом) в процессе полимеризации связующего было проведено сравнение термических свойств данных адгезивов и связующего с использованием прибора синхронного термического анализа.

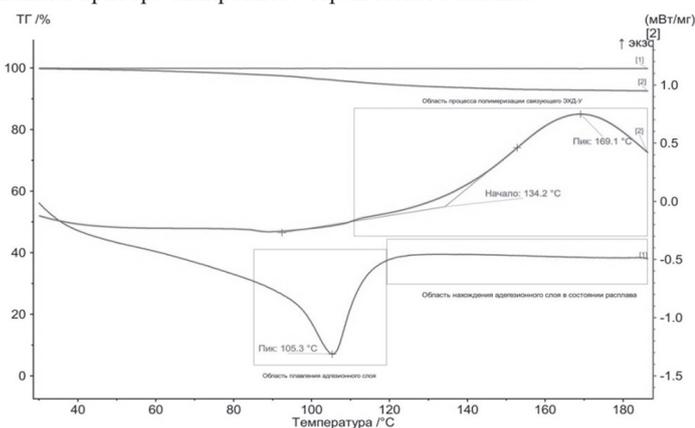


Рис. 2. ТГ- и ДТА-кривая адгезива на основе сополимера этилена с акриловой кислотой [1] и его сравнение с ТГ- и ДТА-кривой эпоксидного связующего ЭХД-У [2].

Как видно из рисунка 2, к моменту начала полимеризации связующего при температуре 134,2°C до завершения процесса при температуре 169,1°C адгезив находится в расплавленном состоянии, что является одним из определяющих факторов для осуществления межмолекулярного взаимодействия «адгезив – субстрат».

В качестве характеристики адгезионной прочности выбрана «прочность при отслаивании». Оценку адгезионной прочности проводили на стандартных образцах с исследованием влияния температуры и давления. Стандартные образцы для проведения испытаний (согласно ГОСТ 411–77) представляют собой полоску длиной 125 мм и шириной 25 мм, вырезанную из отпрессованной за один технологический цикл плиты, представляющей собой стеклопластик на основе стеклоткани Т-10-14 и хлорсодержащего эпоксидного связующего ЭХД-У с наплавленным сверху слоем пленочного материала (адгезива) (рис. 3).

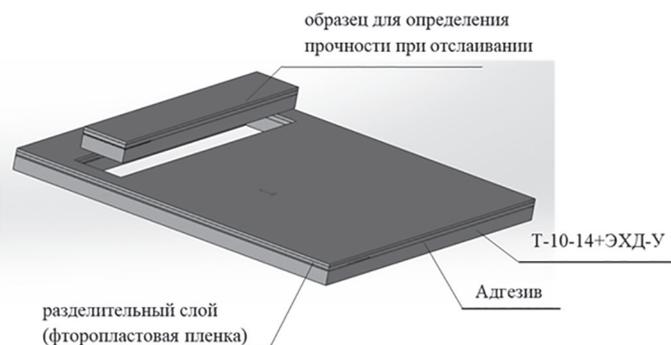


Рис. 3. Экспериментальный образец.

Выбор температуры прессования проводился на основании данных ДТА (рис. 2). Величину давления выбирали из расчета контактного давления, реализуемого в технологии изготовления стеклопластиковых изделий. Влияние условий прессования на величину адгезионной прочности представлено в таблицах: температуры от 140 до 160°C (таблица 1) и давления от 0,1 до 0,2 МПа (таблица 2). Испытания проводили согласно разработанной методике в соответствии с ГОСТ 411-77.

Таблица 1. Влияние температуры прессования на адгезионную прочность (удельное давление прессования 0,15 МПа).

Вид пленочного материала	Прочность при отслаивании, Н/мм		
	Температура прессования, °C		
	140	150	160
№1 (адгезив на основе сополимера этилена с винилацетатом)	7,58	5,60	5,91
№2 (адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой)	19,9	22,0	19,8
№3 (адгезив на основе сополимера этилена с этилакрилатом)	3,25	3,25	3,33
№4 (адгезив на основе сополимера этилена с малеиновым ангидридом)	3,53	3,80	4,31

Таблица 2. Влияние давления прессования на адгезионную прочность.

Вид пленочного материала	Прочность при отслаивании, Н/мм		
	Удельное давление прессования, МПа		
	0,1	0,15	0,2
№1 (адгезив на основе сополимера этилена с винилацетатом)	5,68	5,60	4,62
№2 (адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой)	20,8	22,0	20,9
№3 (адгезив на основе сополимера этилена с этилакрилатом)	3,06	3,25	3,17
№4 (адгезив на основе сополимера этилена с малеиновым ангидридом)	3,45	3,80	3,12

Полученные результаты показали, что в указанном интервале температур и давлений прессования значительного изменения адгезионной прочности образцов не происходит. Оптимальным уровнем параметров прессования является температура 150°C и удельное давление 0,15 МПа. При этом адгезив на основе сополимера этилена и акриловой кислоты показывает прочность при отслаивании от ПКМ значительно выше, чем остальные адгезивы.

Известно, что на адгезионную прочность оказывает влияние диффузия сегментов макромолекул адгезива в поверхность субстрата, смачивание поверхности субстрата расплавом адгезива. Для этого был проведен микроструктурный анализ границы раздела «адгезив–ПКМ» с использованием поста микроскопа МИ-1Т при увеличении 20×.

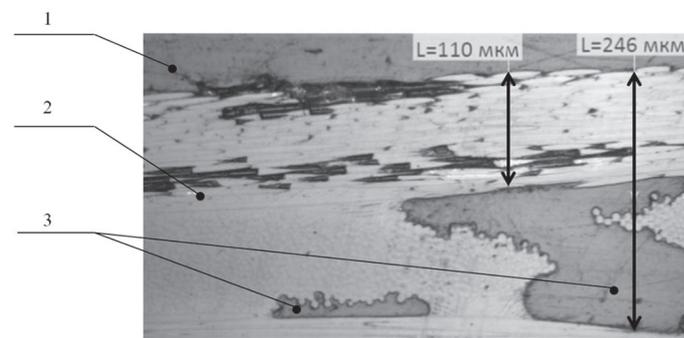


Рис. 4. Микроструктура границы раздела прессованного образца стеклопластика на основе ткани Т-10-14 и связующего ЭХД-У с адгезивом на основе сополимера этилена с винилацетатом при увеличении 20×. 1 – адгезив, 2 – стеклопластик (субстрат), 3 – участки затекания адгезива в структуру стеклопластика (субстрата).

На рисунке 4 представлены фотографии микроструктуры границы раздела «адгезив – стеклопластик (ПКМ)» образцов, полученных при температуре прессования (150±1)°C и давлении от 0,15 МПа. Образцы для микроструктурного анализа отшлифованы абразивами с зернистостью от 200 до 63 мкм и отполированы с использованием алмазной суспензии 1 мкм на шлифовально-полировальном станке LaboPol-20 со съемными дисками.

Данный рисунок показывает, что при выбранных давлении и температуре наблюдается проникновение расплава в структуру стеклопластика на глубину до 250 мкм, на границе контакта отсутствуют воздушные пузыри.

Проведенные исследования показали, что представленные сополимеры – этилена с винилацетатом марки 11306–075, этилена с акриловой кислотой, этилена с этилакрилатом и этилена с малеиновым ангидридом марки «Эталитен» – могут быть использованы в качестве адгезионного слоя в пленочных материалах, используемых в качестве герметизирующих слоев в ПКМ.

Выражаем благодарность за помощь в подборе материалов для исследований сотрудникам АО «МИПП–НПО «Пластик» Т.А. Иваненко и Н.Н. Филипповой.

Литература

1. Хамматова Э.А., Абуталипова Л.Н., Мекешкина-Абдуллина Е.А. Создание многофункционального пленочного материала с улучшенными адгезионными свойствами // Вестник Казанского технологического университета. 2013, Т.16, №14. С.144–147.
2. Заикин А.Е., Ахметов А.Р. Повышение адгезии между компонентами смеси полиэтилен-полихлоропрен под действием нанонаполнителей // Клеи, герметики, технологии. 2020. №2. С. 2–7.
3. Абзальдинов Х.С., Садова А.Н., Ярушин Р.С. Стоянов О.В. Адгезионные материалы на основе модифицированного низкомолекулярного сополимера этилена с винилацетатом // Клеи, герметики, технологии. 2020. №2. С. 151–153.
4. Богомолов Н.Н. Функциональные материалы для многослойных барьерных пленок // Полимерные материалы. 2014. №12. С. 14–18.
5. Мокина А.А. Основы адгезии полимеров // MASTERS JOURNAL. 2016, N 1. С. 84–88.
6. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. С. 38–44.
7. Каган Д.Ф., Гуль В.Е., Самарина Л.Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. М.: Химия, 1989. С. 175–190.