

Исследование влияния адгезионных добавок на прочность связи между слоями поливинилхлоридных тентовых материалов

Research of the influence of adhesive additives on the bond strength between layers of polyvinyl chloride awning materials

Н.Р. ЛОТОЦКИЙ¹, Г.М. КОВАЛЕНКО¹, А.Н. ПОЛЕТАЕВА¹, М.С. ДМИТРИЕВ²

N.R. LOTOTSKIY¹, G.M. KOVALENKO¹, A.N. POLETAEVA¹, M.S. DMITRIEV²

¹ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

² АО «Ивановоискож», Иваново, Россия

¹ The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

² Ivanovoiskozh JSC, Ivanovo, Russia

gregoriy84@mail.ru

Разработаны рецептуры пластизолов с использованием адгезионных добавок: эпоксидной смолы ЭД-20 и сшивающего агента полиэтиленполиамин (ПЭПА), диизоцианата и перхлорвиниловой смолы для создания поливинилхлоридных (ПВХ) тентовых материалов с высокой адгезионной прочностью между слоями. Изучены реологические свойства пластизолов, содержащих адгезионные добавки различной природы. Проведены исследования влияния адгезионных добавок на показатель прочности связи между полиэфирной тканью и ПВХ-покрытием.

Ключевые слова: искусственная кожа, тентовые материалы, пластизолы, адгезионные добавки, прочность связи между слоями

To create polyvinyl chloride (PVC) tent materials with high adhesive strength between layers, formulations of plastisols using adhesive additives – ED-20 epoxy resin and polyethylene polyamine (PEPA) crosslinking agent, diisocyanate and perchlorovinyl resin – have been developed. Rheological properties of plastisols containing adhesion additives of different nature have been studied. The effect of adhesion additives on the bond strength between polyester fabric and PVC coating have been investigated.

Keywords: faux leather, awning materials, plastisols, adhesive additives, bond strength between layers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-41-43

Мягкие искусственные кожи – это многослойные полимерные композиционные материалы, которые состоят из основы волокнистого типа, а также одного или более полимерных слоёв, отличающихся по составу и/или строению. Эти слои могут быть получены из различных полимерных композиций, а именно: растворов, дисперсий, расплавов, пластизолов и др. В роли основы могут выступать ткани, трикотаж, нетканые материалы, бумага. Их можно изготавливать разными способами, и зачастую такие основы подвергают предварительной обработке полимерными системами.

К искусственным кожах технического назначения, которые могут быть получены как по каландровой, так и по наносной технологии, относятся тентовые поливинилхлоридные материалы широкого ассортимента: для каркасных конструкций, автомобильной промышленности, продукции двойного назначения, спортивного инвентаря, активного отдыха, понтонных переправ, средств спасения человека и др. [1].

Тентовые материалы представляют собой многослойные изделия, состоящие из полиэфирной ткани, на которую наносят лицевой или изнаночный слой на основе пластизола ПВХ, а также может быть проведена дополнительная отделка изделий путём нанесения лакового покрытия. На тканую основу предварительно наносят адгезионный слой, обеспечивающий высокую прочность связи между текстильной основой и полимерным покрытием [2, 3].

Одним из показателей эксплуатационных свойств тентовых материалов является адгезионная прочность между слоями. Традиционно в рецептуре ПВХ-композиций для искусственных кож с целью повышения межслоевой адгезии используют эпоксидиановые и перхлорвиниловую смолы [4].

Также из литературных данных известно, что для повышения адгезии ПВХ-покрытия к полиэфирной ткани используют диизоцианаты, олигоэфиракрилаты и различные силаны. В условиях сложившейся экономической обстановки использование ряда адгезионных добавок становится затруднительным. Поэтому актуальной задачей является подбор новых адгезионных добавок и изучение их механизма действия в сравнении с уже применяемыми на производствах [5].

Цель работы – разработка поливинилхлоридных композиций, содержащих адгезионные добавки различной природы для создания полимерных композиционных материалов с высокой адгезионной прочностью между слоями.

Объектами исследования являлись ПВХ-пластизолы, в состав которых входили следующие компоненты: ПВХ микросуспензионный (ПВХ-МС) марки 372NF (ТУ 20.16.30-007-83385954-2018, «Русвинил», Россия), пластификатор диоктилтерефталат (ДОТФ) (ТС-СХП-06/2019, «СИБУР», Россия), пластификатор диоктиладипинат (ДОА) (ГОСТ 8728-88, «Башнефтехимпродукт», Россия), термостабилизатор марки L-465 (Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция), деаэратор марки Newotec-010 (Newos, Германия), смола эпоксидно-диановая марки ЭД-20 (ГОСТ 10587 – 84, «НПК Лакокраскокрытие», Россия), отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 2413-357-00203447-99, «Химпром-М», Россия), перхлорвинил (ПХВ) ПСХ-ЛС, содержание хлора 61–65% (Китай), готовый 25%-раствор полиэфиуретана (ПЭУ) марки «Витур ТМ-1413-85» (ТУ 6-05-221-536-82, «Витур», Россия) в диметилформамиде (ДМФА), сшивающий агент диизоцианат JL-506 (RanBao, Китай).

Динамическую вязкость композиций измеряли на вискозиметре Брукфильда марки Brookfield DV1 (Brookfield AMETEK, США) при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и диапазоне скоростей вращения насадки 2–6 об/мин. с использованием стандартной насадки типа «шпindel»; для определения вязкости использовали приведенные в инструкции на прибор справочные данные. Адгезионную прочность связи между слоями определяли на разрывной машине марки Instron 4411 (ITW, США) по ГОСТ 17317–88.

На первом этапе работы было необходимо разработать рецептуры пластизолов для адгезионного слоя тентовых материалов.

В таблице 1 представлены рецептуры ПВХ-пластизолов с использованием различных адгезионных добавок.

Таблица 1. Композиции для адгезионного слоя тентовых материалов.

Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
ПВХ-МС 372NF	ПВХ-МС 372NF	ПВХ-МС 372NF
ДОТФ	ДОТФ	ДОТФ
ДОА	ДОА	ДОА
L-465	L-465	L-465
Newotec-010	Newotec-010	Newotec-010
ЭД-20	ПХВ	JL-506
ПЭПА		

Лабораторные образцы тентовых материалов были изготовлены в производственной лаборатории на базе АО «Ивановоискож». Для изготовления композиций согласно рецептуре в лабораторный диссольвер марки BGD 745 (Китай) последовательно загружали порошкообразный ПВХ, пластификатор ДОА, термостабилизатор L-465, деаэратор Newotec и 50% от необходимого объема ДОТФ. Адгезионные добавки и отвердитель ПЭПА для ЭД-20 смешивали с оставшимся объемом ДОТФ в отдельной емкости, а затем загружали в диссольвер. Смесь диспергировали в течение 10 минут при скорости вращения мешалки 120 об/мин., а затем подвергали вакуумированию в течение 10 минут при остаточном давлении 100 кПа. Нанесение ПВХ-композиции на полиэфирную ткань осуществляли на лабораторной наносной установке фирмы AIGLE (Италия). Плотность наложения ПВХ-пластизола составляла 198 г/м^2 . Желирование проводили в термокамере при температуре 200°C в течение 60 секунд.

Предварительный эксперимент по модификации ПВХ-пластизола адгезионными добавками показал, что введение эпоксидной и перхлорвиниловой смол в количестве более 20 м.ч., а диизоцианата более 5 м.ч. приводит к значительному увеличению вязкости композиции и срыву пластизола при rakelном нанесении. Поэтому количество вводимых добавок варьировали: для ЭД-20 и ПВХ – 5, 10, 20 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ, а для диизоцианата – 1, 3 и 5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Соотношение ЭД-20 и ПЭПА составляло 10:1.

Вязкость пластизола является одной из главных технологических характеристик при производстве искусственных кож наносным способом.

Зависимости вязкости пластизолов от числа оборотов насадки представлены на рисунках 1–3.

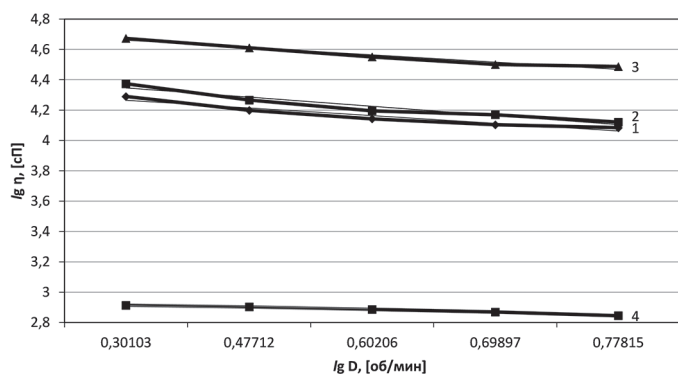


Рис. 1. Зависимость вязкости пластизолов, содержащих диизоцианат JL-506, от скорости вращения насадки, об/мин: 1 – содержание добавки 1 м.ч.; 2 – содержание добавки 3 м.ч.; 3 – содержание добавки 5 м.ч.; 4 – пластизол без добавки.

Видно (рис. 1), что при введении 5 м.ч. адгезионной добавки JL-506 и скорости сдвига $2,0 \text{ с}^{-1}$ вязкость пластизолов увеличива-

ется от 2,91 сП для пластизола без добавки до 4,67 сП. Такое поведение обусловлено структурированием пластизола вследствие сшивания молекул диизоцианата в сетчатую структуру, распределенную в среде линейных молекул ПВХ. Все пластизолы являются псевдопластичными жидкостями и проявляют незначительную аномалию вязкости в исследуемом диапазоне скорости сдвига.

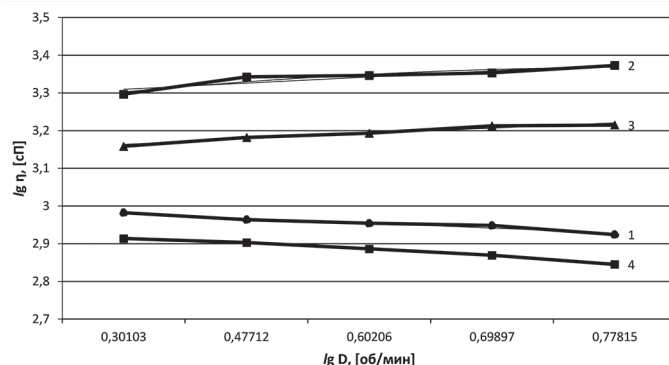


Рис. 2. Зависимость изменения вязкости пластизола с ПВХ от скорости вращения насадки, об/мин: 1 – содержание добавки 5 м.ч.; 2 – содержание добавки 10 м.ч.; 3 – содержание добавки 20 м.ч.; 4 – пластизол без добавки.

Из рис. 2 следует, что исходные пластизолы и модифицированные перхлорвиниловой смолой при её содержании до 5 м.ч. ведут себя как псевдопластичные жидкости. При увеличении содержания ПВХ от 10 до 20 м.ч. в исследуемом диапазоне скоростей вращения насадки сдвиговое усилие приводит к увеличению числа контактов между макромолекулами ПВХ и ПВХ, образованию сетки зацеплений и дилатантному поведению пластизолов.

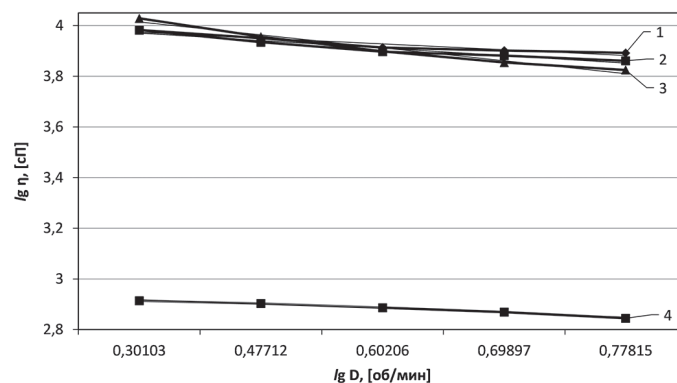


Рис. 3. Зависимость изменения вязкости пластизола с ЭД+ПЭПА от скорости вращения насадки, об/мин: 1 – содержание добавки 5 м.ч.; 2 – содержание добавки 10 м.ч.; 3 – содержание добавки 20 м.ч.; 4 – пластизол без добавки.

Видно (рис. 3), что при использовании эпоксидной смолы вязкость пластизолов увеличивается аналогично использованию адгезионной добавки JL-506.

Для обеспечения высокой прочности связи между слоями в готовом изделии существуют два способа придания межслойной адгезии: первый способ – введение в ПВХ-пластизол адгезионных добавок, а второй – нанесение адгезивов на полиэфирную ткань.

В работе в качестве состава для придания адгезии между полиэфирной тканью и ПВХ-пластизолом использовали 25% раствор полиэфиуретана в диметилформамиде. Образец тентового материала с ПЭУ-адгезионным слоем получали путём нанесения раствора ПЭУ на полиэфирную ткань с его последующей сушкой и дальнейшим формированием лицевого ПВХ-покрытия. Величина наложения раствора ПЭУ составляла 205 г/м^2 .

Согласно техническим условиям большинства производителей тентовых материалов, прочность связи между слоями должна составлять не менее 65 Н/5 см [6].

Показано, что использование как ПХВ, так и диизоцианата не приводит к требуемому уровню адгезионной прочности. Стоит отметить, что при содержании 20 м.ч. перхлорвиниловой смолы показатель адгезии незначительно снижается по сравнению с образцом, содержащим 5 м.ч. ПХВ, так как органолептически видно

увеличение жёсткости материала и образование дефектов в виде трещин.

Таблица 2. Зависимость прочности связи «ПВХ-пластизоль – ткань» от типа и содержания адгезионной добавки.

№ п/п	Тип адгезионной добавки и ее концентрация	Прочность связи между слоями, Н/5 см
1	ЭД + ПЭПА 5 м.ч.	23 ± 0,1
2	ЭД + ПЭПА 10 м.ч.	58,5 ± 0,1
3	ЭД + ПЭПА 20 м.ч.	89 ± 0,1
4	ПХВ 5 м.ч.	39,5 ± 0,1
5	ПХВ 10 м.ч.	38 ± 0,1
6	ПХВ 20 м.ч.	35 ± 0,1
7	ЛЛ-506 1 м.ч.	34 ± 0,1
8	ЛЛ-506 3 м.ч.	37 ± 0,1
9	ЛЛ-506 5 м.ч.	42 ± 0,1
10	ПЭУ 25%	15,5 ± 0,1
11	Пластизоль без адгезива	35 ± 0,1

Видно (таблица 2), что требуемый показатель адгезии обеспечивается в случае использования эпоксидной смолы с отвердителем при содержании в пластизоль адгезионной добавки в количестве 20 м.ч. Такой эффект достигается вследствие того, что в процессе желирования пластизоля происходит отверждение эпоксидной смолы полиэтиленполиамином, которое приводит к образованию трёхмерной сшитой структуры между полиэфирной тканью и нанесённой ПВХ-композицией.

При нанесении раствора ПЭУ в качестве адгезионного слоя прочность связи ниже даже по сравнению с немодифицированным образцом тентового материала. На поверхности образца наблюдаются дефекты в виде пузырей и раковин вследствие невозможности полного испарения растворителя при этом способе производства тентовой ткани.

Установлено влияние адгезионных добавок на реологические свойства пластизолов. При изучении реологических характеристик пластизолов, содержащих адгезионные добавки различной природы, установлено, что все системы обладают незначительной аномалией вязкости. Выявлено, что при использовании эпоксидной

смолы и диизоцианата ЛЛ-506 образуется физическая сетка зацеплений, вследствие чего происходит большее увеличение вязкости пластизолов, чем при использовании других адгезивов.

Показано влияние адгезионных добавок на прочность связи между слоями тентовых материалов. Выявлено, что высоким показателем адгезии (более 65 Н/5 см) между ПВХ-покрытием и полиэфирной тканью обладает композиция, содержащая 20 м.ч. ЭД-20 и ПЭПА в соотношении 10:1.

Литература

1. Андрианова Г.П., Полякова К.А., Фильчиков А.С., Матвеев Ю.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Часть 2. М.: КолосС, 2008. 447 с.
2. Мищенко С.В., Пономарев С.В., Трофимов А.В., Самородов В.А. Исследование качества формирования поливинилхлоридного покрытия в производстве тентового материала // Вестник ТГТУ. 2003. Том 9, №4. С. 596.
3. Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Лотоцкий Н.Р., Иванов Л.А. История и современное состояние отрасли искусственных и синтетических кож // Русский инженер. 2023. №01(78). С. 36–40.
4. Литвиненко А.Г., Кипнис Б.Я., Брук Л.Я и др. Искусственные кожи и пленочные материалы. Справочник /под ред. В.А. Михайлова и Б.Я. Кипниса. М.: Легпромбытиздат, 1987. 400 с.
5. T.E. Gentle, R.G. Schmidt, B.M. Naasz, A.J. Gellman & T.M. Gentle. Organofunctional silanes as adhesion promoters: direct characterization of the polymer/silane interphase // Journal of Adhesion Science and Technology. 1992. Volume 6. Issue 2. pp. 307–316.
6. Каталог продукции компании IVCORE. [Электронный ресурс] URL: <https://ivcore.ru> (Дата обращения: 27.09.2023).