

Получение модифицированных клеевых композитов на основе сэвилена и модифицированного ПЭ

Production of modified adhesive composites based on EVA and modified PE

М.Д. СИЗОВА¹, А.Н. ЗЕЛЕНЕЦКИЙ¹, В.Я. ИВОЛГИН²

M.D. SIZOVA¹, A.N. ZELENETSKY¹, V.YA. IVOLGIN²

¹ ФГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, РФ

² ООО «ДИТА-ПЛАСТ», г. Москва, РФ

¹ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS, Moscow

² LLC "DITA-PLAST", Moscow

mars@ispm.ru

Разработан клеевой адгезив на основе сэвилена и ПЭНП с возможностью использования до 60°C. Проведена его модификация полиизоцианатными фрагментами привитого и сетчатого характера для структурно-морфологических изменений полимерной матрицы и улучшения физико-механических и адгезионных свойств. Для дополнительной компатибилизации компонентов использован ПЭНП, модифицированный малеиновым ангидридом (МА). Подтверждены высокие адгезионные свойства полученных композитов.

Ключевые слова: модифицированный клеевой адгезив, сэвилен, модифицированный ПЭНП, полиизоцианатные фрагменты, улучшение адгезионных свойств

An adhesive based on EVA and LDPE is developed which can be used up to 60°C. It was modified by polyisocyanate fragments of a grafted and reticulate nature for structural and morphological changes of the polymer matrix and improvement of physical, mechanical and adhesive properties. For additional compatibilization of the components, LDPE modified with maleic anhydride (MA) was used. High adhesion properties of the obtained composites were confirmed.

Keywords: modified adhesive, EVA, modified LDPE, polyisocyanate fragments, improved adhesive properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-45-47

Введение

На заводах, выпускающих стальные трубы для подземных магистральных и промышленных трубопроводов, продуктопроводов, газопроводов, используются двухслойный (адгезив + ПЭ), а также трехслойный (порошковая эпоксидная композиция + адгезив + ПЭ) виды покрытия для таких труб.

Конструктивно двухслойное защитное покрытие состоит из клеевого подслоя на основе термоплавкой полимерной композиции с адгезионноактивными добавками и наружного слоя на основе экструдированного полиэтилена. В соответствии с ТУ, общая толщина покрытия составляет 2–2,5 мм, а толщина клеевого подслоя (термопластичной композиции) – 0,3 мм. В качестве исходного материала для клеевого подслоя покрытия применяют композиции сэвилена различных марок или другие отечественные и импортные полимерные клеевые композиции (например, композиция Trisolen фирмы LeunaEugosommerz, Германия), обеспечивающие получение защитного покрытия с показателями свойств в соответствии с существующими требованиями. Адгезив отвечает за цельность двухслойного покрытия и его срок службы.

По показателям свойств наружное двухслойное полиэтиленовое покрытие должно удовлетворять требованиям и нормам технических условий, в том числе по адгезионным испытаниям. В таблице 1 приведены пункты действующего ТУ, касающиеся адгезионных свойств.

Таблица 1. Требования ТУ по адгезии покрытия к стали.

Адгезия покрытия к стали, Н/см ширины, не менее, при температуре:	
20°C	35,0
40°C	20,0
60°C	9,0
Адгезия покрытия к стали при 20°C, Н/см ширины, после выдержки в воде в течение 1000 часов, не менее	30

Поскольку, согласно ТУ, температурный интервал эксплуатации таких труб до 60°C, ряд исследователей использовали ПЭНП, а также ПЭНД в сочетании с сополимером этилена и винилацетата (СЭВА) [1], традиционно применяемым для получения адгезионных композиций.

В работе [2] авторы использовали изоцианаты для модификации полимеров, что позволило в широком диапазоне изменять свойства полимеров и получать композиции с комплексом заданных свойств, благодаря наличию в изоцианатах $-N=C=O$ групп, обладающих высокой степенью ненасыщенности и легко вступающих во взаимодействие с большим количеством соединений. Однако изоцианаты токсичны, их синтез, хранение и переработка затруднены.

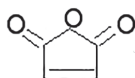
Недостатки, характерные для изоцианатов, отсутствуют у соединений, концевые изоцианатные группы которых блокированы и начинают проявлять активность в результате деблокирования при температурах формирования адгезионных связей между адгезивом и субстратом, это температура 170–200°C. Наличие в модифицированных полимерах полиизоцианатных фрагментов привитого и сетчатого характера определяет структурно-морфологические изменения и существенным образом сказывается на их физико-механических и химических свойствах по сравнению с немодифицированными аналогами. Проведённые авторами работ [3, 4] с помощью оптических методов исследования позволили установить, что гетерогенность образцов определяется размером фазы, в которой находятся полиизоцианатные звенья, и зависит от совместности исходных компонентов образующихся продуктов. Следствием ухудшения совместности является экстремальный характер зависимостей физико-механических характеристик от количества введенного модификатора. Увеличение размеров микроучастков полиизоцианатного характера в полимерной матрице и снижение адсорбционного взаимодействия между ними приводит к реверсии прочностных свойств. Учитывая рекомендации из литературных источников, используемая концентрация ПИЦ составляет 5%.

Целью настоящей работы являлась разработка клеевого адгезива на основе ПЭ, сЭВИЛЕНА, ПЭ с привитым малеиновым ангидридом (МА), наполнителей и ПИЦ, чтобы получить материал с хорошими физико-механическими свойствами и с повышенной адгезионной прочностью.

Методики эксперимента

Основные характеристики исходных веществ

ПЭНП марки 158, ПЭНП марки 16803-080 для приготовления модифицированного полимера, ЛПЭНП, сЭВИЛЕН марки 11306-075 (Казаньоргсинтез) (с содержанием винилацетатных групп от 10 до 15%), полиизоцианат марки Б (ПИЦ), 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (ДХ), 4-4'-метилендифенилдиизоцианат полиизоцианат, массовая доля блокированных изоцианатных групп не менее 17,5%, тальк, слюда. Характеристики сЭВИЛЕНА: плотность 0,933 г/см³; показатель текучести расплава при 190°C и 2,16 кгс: 5,0–10,0 г/10 мин; массовая доля винилацетата в пределах 10–14%, прочность при разрыве – не менее 9,8 МПа; относительное удлинение при разрыве – не менее 600%. Сономер – МА: бесцветные ромбические кристаллы. Молекулярная масса: 98,06. Температура плавления (в °C): 52,8, плотность: 1,48 (20°C, г/см³).



Для твердотельной модификации в качестве инициатора использовались перекись бензоила (ПБ).

Основные приборы и аппаратура, использованные при проведении работы:

- весы аналитические лабораторные электронные фирмы ОНАУС;
- двухшнековый экструдер Berstorff (Германия) (диаметр шнеков 40 мм, отношение длины шнека к диаметру – 23), рис. 1;
- лабораторный пресс с регулируемым тепловым режимом 20–280°C;
- универсальная машина для механических испытаний Autograph AGS-10 kNG фирмы Shimadzu (Япония).

Приготовление модифицированного ПЭНП

Модификацию ПЭНП 168 проводили в твердом состоянии в экструдере: смесь компонентов, взятых в различных молярных соотношениях (ПЭНП, МА, инициатор), подавали на двухшнековый экструдер непрерывного действия Bersstorf, состоявший из зоны загрузки и четырех зон с варьируемым тепловым режимом. Обработку реагентов проводили в твердофазном режиме при температурах в зонах (80–90°) в течение 10–30 минут, скорость вращения шнеков 100 об/мин. Количество прореагировавших карбоксильных групп определяли согласно [5].

Таблица 2. Режимы получения модифицированного ПЭНП.

№	ПЭНП, % масс.	МА, % масс.	ПБ, % масс.	Продолжительность обработки, мин	Температура, °C	Содержание привитых COOH групп, % масс.
1	94	3	1	10	80	0,7
2	94	5	1	20	80	0,87
3	94	5	1	30	84	0,95

Таблица 3. Составы композиций, %масс. и условия проведения расплавной экструзии.

Образец	ПЭ		СЭВА	ПП	Тальк, слюда	ПИЦ, % масс		
	ПЭНП 158	ЛПЭНП/ПЭ-МА				ПИЦ 1	ПИЦ 2	ПИЦ 3
1	33	–	40	–	15			
2	43	–	30	–	15			
3	53	–	20	–	15			
4	–	30	50	–	20			
5	–	40	40	–	20			
6	–	–	40	40	20			
7	–	35	50	–	10	5	–	–
8	–	35	50	–	10	–	5	–
9	–	35	50	–	10	–	–	5
10	–	35	50	–	Слюда 10	–	–	5
11	–	25	60	–	Слюда 10	–	–	5
12	–	30/5	50	–	Слюда 10			5
13	–	25/10	50	–	Слюда 10			5
14	–	20/15	50	–	Слюда 10			5

Проведение экструзионного смешения

Экструзионное смешение компонентов проводили следующим образом: смесь компонентов (ПЭ, ПЭ-МА + сЭВИЛЕН) подавали через дозатор (скорость подачи шнека дозатора – 10 об/мин) на двухшнековый экструдер непрерывного действия Bersstorf, состоявший из зоны загрузки и шести зон с варьируемым тепловым режимом. Тальк, слюда, ПИЦ подавали вручную через отверстие в зоне загрузки одновременно с компонентами из дозатора. Количество талька и добавок брали навесками, рассчитанными на минуту подачи, используя для расчета среднюю производительность экструдера. Обработку реагентов проводили в расплаве при температурах в зонах II–V 180–210°C, VII зоне 180–210°C 4–5 мин при скорости вращения шнеков 100 об/мин. На выходе использовалась стреновая головка. Производительность экструдера – 4 кг/час.

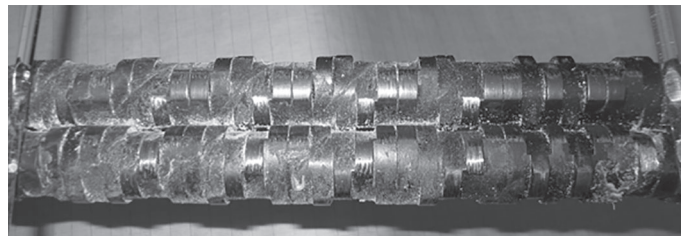


Рис. 1. Набор шнековых элементов, используемый при смешении компонентов.

Испытания образцов на адгезию

Проводили по методике, описанной в [6] согласно ASTM D903, а также согласно ГОСТ 1638-85 для ПЭВП по изготовлению образцов для механических испытаний.

Для определения адгезии были приготовлены ламинаты А1-полимер-А1 по следующей методике: 1–3 г модифицированного ПЭ распределяли между двумя слоями 0,1 мм алюминиевой фольги на площади 10×10 см и помещали в пресс при температуре 170–180°C, выдерживая пятиминутное контактное время и две минуты при давлении 6 МПа.

Адгезию между алюминиевой фольгой и модифицированными полимерами, а также необработанными полимерами (для сравнения) измеряли по сопротивлению на раздир при угле расслоения 180° и скорости расслоения 5 и 20 см/мин на универсальной машине для механических испытаний Autograph AGS-H фирмы Shimadzu (Япония). Образцы нарезаются полосками по 2,5 см.

Результаты и их обсуждение

Были наработаны и испытаны опытные партии образцов, показанные в таблице 3.

Таблица 4. Адгезионные свойства клеевых композитов.

Образец	Сопротивление на раздир при угле расслоения 180°, s
	Вид образца – ламинат Al-полимер-Al
1	5–6
2	4
3	2,0
4	1,5
5	1,8
6	2,0
7	8
8	8,5
9	9
10	16–20
11	14–16
12	21
13	до 23
14	до 24
промышленный образец	20–24

При смешении ПЭНП с СЭВА и 15% талька наблюдается зависимость адгезии от содержания СЭВА. При уменьшении % СЭВА от 40 до 20 в композиции при неизменном содержании талька (15%) прочность клеевого соединения уменьшается с 6 до 2 Н/см. При увеличении содержания наполнителя (талька) до 20% прочность соединения составляет около 1,8 Н/см и не сильно изменяется в зависимости от типа полимера (образцы 4–6). При уменьшении количества наполнителя (талька) до 10% и введении в состав

композиций ПИЦ адгезия возрастает, в образцах она составляет 8–9 Н/см (образцы 7–9). Максимальный результат при одинаковом составе образцов был получен с использованием ПИЦ 3, поэтому дальнейшие композиции приготавливали с его использованием. Высокие значения адгезии получены при использовании в качестве наполнителя 10% слюды (образцы 10, 11). Наиболее высокую прочность клеевого соединения показали композиции, приготовленные с использованием в качестве компатибилизатора ПЭ-МА (см. табл. 4) (образцы 12–14). Значение адгезии составляет 21–24 Н/см и сопоставимо со значениями адгезии у промышленного импортного адгезива, используемого для покрытия труб.

Литература

1. Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Стоянов О.В. Клеевые соединения сталь-адгезив-сталь на основе модифицированных сополимеров этилена// Вестник Казанского технологического университета. Химия. – №4. – 2014. – с.151–152.
2. Пат. WO 2006/008780.
3. Пат. JP 58-034832.
4. Пат. US Pat 4506056.
5. ASTM D7389 - 07 Standard Test Method for Acid Number (Empirical) of Maleic Anhydride (MAH) Grafted Waxes
6. ASTM D903 - 98(2017) Standard Test Method for Peel or Stripping Strength of Adhesive Bonds.