На правах рукописи

Петухова Оксана Германовна

РАСТВОРИМОСТЬ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ С АЛКОКСИСИЛАНАМИ

02.00.04 - физическая химия

автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва - 2005

Работа выполнена в Институте физической химии РАН

Научный руководитель:	Доктор химических наук, профессор Чалых Анатолий Евгеньевич
Официальные оппоненты:	Межиковский Семен Маркович, д.х.н., профессор Крылова Инна Александровна, д.х.н., профессор
Ведущая организация:	Научно-исследовательский Институт пластических масс им. Г.С. Петрова

Защита состоится «12» мая 2005 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.246.02 в конференц-зале Института физической химии РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, строение 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН.

Автореферат разослан «12» апреля 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
кандидат химических наук: Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Введение в состав полиолефинов кремнийорганических соединений является одним из эффективных методов их модификации. Этим достигается регулирование вязкости расплавов полиолефинов в процессе их переработки, направленное изменение адгезионных, физико-механических, защитных и релаксационных свойств. Данной проблеме посвящено достаточно большое количество работ, однако их основная направленность была связана либо с изучением механизма химических превращений алкоксисиланов в матрицах полиолефинов и их сополимеров, либо с созданием материалов, что, естественно, сопровождалось изучением их свойств.

Менее изучены фазовая и надмолекулярная организация этих систем, растворимость компонентов и ее изменение в процессе реакций конденсации силанов. Отсутствует информация о трансляционной подвижности компонентов, строении поверхностных слоев, адгезионной способности и т.д. Это осложняет не только интерпретацию экспериментальных результатов, но и оптимизацию как рецептур, так и условий формирования структуры смесей.

Цель настоящей работы состояла в проведении систематических исследований взаимной растворимости компонентов на разных стадиях их химического взаимодействия, определении трансляционной подвижности и фазовой структуры смесей, изучении оптических и физико-механических свойств композитов.

В работе решались следующие конкретные задачи

1. исследование химического строения сополимеров, модифицированных предельными алкоксисиланами;
2. изучение взаимодиффузии на разных стадиях химического взаимодействия компонентов и построение диаграмм фазового состояния;
3. изучение фазовой структуры смесей;
4. исследование оптических, поверхностных и физико-механических свойств композиций.

Научная новизна:

1. Исследована растворимость компонентов и построены диаграммы фазового состояния в широком диапазоне температур и составов в системах СЭВА - тетраэтоксисилан (ЭТС) и СЭВА- полидиметилсилоксан (ПДМС). Выявлены температурные и концентрационные области изменения растворимости, связанные с химическим взаимодействием компонентов;
2. Разработана методика расчета парных параметров взаимодействия компонентов и прогнозирование изменения растворимости, вызванного изменением молекулярной массы СЭВА и ЭТС;
3. Впервые определена фазовая структура модифицированных полимеров. Построены кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам;
4. По результатам адгезионных и физико-механических измерений показано, что основной вклад в прочность адгезионных соединений, сформированных на основе модифицированных СЭВА, вносит работа деформации адгезива;

5. Впервые получены температурные зависимости показателей преломления сополимеров, определены мольные рефракции и показана возможность их использования для определения температурных интервалов фазовых переходов.

Практическая значимость работы:

- Полученные диаграммы фазового состояния имеют справочный характер и представляют интерес при решении практических задач в различных областях полимерного материаловедения, в частности при выборе рецептур полимерных композиций и определении температурно-концентрационных областей их переработки.
- По полученной корреляционной зависимости между работой деформации и адгезионной прочностью соединений на основе модифицированного СЭВА, показана возможность прогнозирования адгезионных характеристиккомпозиций.

Апробация работы: Результаты работы обсуждались и докладывались на 9 Международной конференции молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 1998), V международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99» (Нижнекамск, 1999), Всероссийской научно-технической конференции «Композиционные материалы в авиастроении и народном хозяйстве» (Казань, 1999), Первой межрегиональной научной конференции молодых ученых «Пищевые технологии» (Казань, 1999), Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола 2000, 2001, 2004), конференция молодых ученых ИФХ РАН «Некоторые проблемы физической химии» (Москва 2001 г.).

Автор выносит на защиту:

- Экспериментальные данные по рефрактометрии сополимеров этилена с винилацетатом.
- Фазовые равновесия и диаграммы состояния систем СЭВА-ЭТС, СЭВА-ПДМС.
- Результаты изучения диффузии предельных алкоксисиланов и ПДМС в расплавах СЭВА.
- Результаты исследования химического взаимодействия предельных алкоксисиланов с СЭВА.
- Результаты изучения изменения структурно-механических характеристик СЭВА в присутствии предельных алкоксисиланов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 130 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с результатами исследования, выводов и списка литературы. Работа содержит 91 рисунок, 10 таблиц и 180 литературных ссылок.

В литературном обзоре основное внимание уделено описанию механизмов процессов модифицирования полиолефинов алкоксисиланами. Рассмотрены различные способы смешения компонентов, способы проведения

реакций, сопровождающих модификацию, описана молекулярно-химическая структура полиэтилена и его сополимеров после модифицирования. Отмечено, что введение алкоксисиланов в расплав полиолефинов в конечном счете приводит к изменению степени кристалличности полимеров и плотности упаковки проходных цепей в аморфной фазе.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования и описаны использованные в работе методы исследования.

Были использованы сополимеры этилена с винилацетатом различного состава и полиэтилен (ГГЭВД). Основные характеристики сополимеров приведены в табл. 1. В качестве модификаторов использовали этилсиликат ЭТС-32 (ТУ 6-02-895-78, содержание кремния в пересчете на двуокись кремния - 30-34%, на тетраэтоксисилан - 50-65%) и полидиметилсилоксан (ПДМС) (ГОСТ 13032-77 с молекулярной массой 950-1500 и вязкостью 10 сПз).

Таблица 1

Характеристики сополимеров

Марка сополимера	Условное обозначение	Содержание ВА, %	Степень крист.,%	ρ, г/см^3	ПТР,	г/10 мин.	$T_{пл}$, °С
СЭВА 11104-030	СЭВА-7	7	26	0,929	2,4	(190°С)	103/100
СЭВА 11306-075	СЭВА-14	14	17	0,935	9,9	(190°С)	97/105
СЭВА 11507-070	СЭВА-24	24	7-9	0,936	27,8	(190°С)	70/79
СЭВА 11708-1250	СЭВА-29	29	-	0,948	18	(125°С)	
СЭВА 11808-240	СЭВА-30	30	-	0,945	25,6	(125°С)	
СЭВА 12306-20	СЭВА-20	20	7-9	0,938	1,3	(190°С)	70/82
СЭВА 12508-150	СЭВА-31	31	-	0,955	12,2	(125°С)	

Смешение компонентов проводили на вальцах в интервале температур от 80 до 160 °С с последующим прессованием.

В работе были использованы различные физико-химические методы.

Измерения температурных зависимостей показателя преломления сополимеров этилена и винилацетата и модификаторов проводили на рефрактометре ИРФ-454БМ в интервале температур от 50 до 150 °С.

Растворимость и взаимодиффузию в бинарных системах СЭВА-ЭТС, СЭВА-ПДМС исследовали методом многолучевой интерференции на интерферометре ОДА-2 в диапазоне температур от 70 до 170 °С.

Структуру смесей исследовали просвечивающей электронной микроскопией на ЕМ-301 Philips, Голландия. Для выявления рельефа поверхности использовали метод травления в плазме высокочастотного кислородного разряда.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer-2000 в диапазоне длин волн от 600 см$^{-1}$ до 1750см$^{-1}$.

Поверхностную энергию определяли методом «сидячей капли» с использованием набора тестовых жидкостей.

Деформационно-прочностные и адгезионные характеристики измеряли на разрывной машине Instron-1122.

Третья глава посвящена исследованию температурных зависимостей показателей преломления сополимеров.

Впервые показано, что для всех исследованных сополимеров температурные зависимости состоят из трех линейных участков, которые связаны с изменением показателя преломления выше и ниже температуры плавления и, собственно, с интервалом плавления (рис. 1). Можно видеть, что наименьшие значения показателя преломления наблюдаются в области расплавов, наибольшие - в области кристаллического состояния. Интервал плавления для сополимеров достаточно протяженный и, например для СЭВА-7, составляет примерно 30°. С увеличением содержания звеньев винилацетата температура плавления закономерно смещается в область низких температур, а интервал плавления увеличивается.

Используя уравнение Лоренц-Лоренца, были рассчитаны мольные рефракции, которые сопоставлены с модельными расчетами методом групповых вкладов. Показано удовлетворительное согласие между ними.

Наряду с этим были проведены сравнительные исследования показателей преломления ЭТС и ПДМС. В отличие от частично кристаллизующихся сополимеров, силоксаны в исследованном температурном диапазоне характеризуются строго линейной температурной зависимостью показателя преломления.

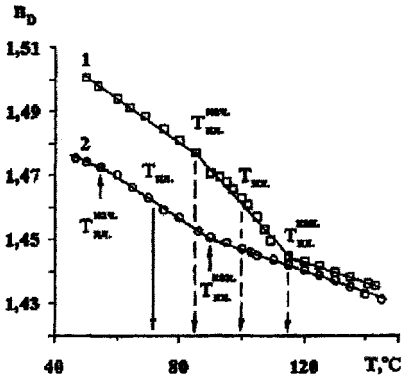


рис. 1 Температурная зависимость показателя преломления сополимеров: 1-СЭВА-7, 2-СЭВА-30.

Результаты рефрактометрических исследований были использованы для расчетов инкрементов показателей преломления, которые, в свою очередь, служили первичной информацией при оценке составов сосуществующих фаз в методе оптического клина.

В четвертой главе рассмотрены вопросы химического взаимодействия сополимеров и ЭТС, растворимости компонентов друг в друге, фазовых равновесий в реакционно-способных системах, описания фазовой структуры модифицированных СЭВА.

Химическое взаимодействие тетраэтоксисилана с сополимерами

Получены ИК-спектры поглощения сополимеров до и после их модификации ЭТС. Показано, что линии, характеризующие валентные и деформационные колебания групп основной цепи и боковых привесков СЭВА сохраняют свое положение, несколько изменяясь по интенсивности. В спектрах

модифицированного образца появляются дополнительные полосы поглощения, которые характеризуют деформационные и валентные колебания групп Si-OC, Si-O-Si, Si-O

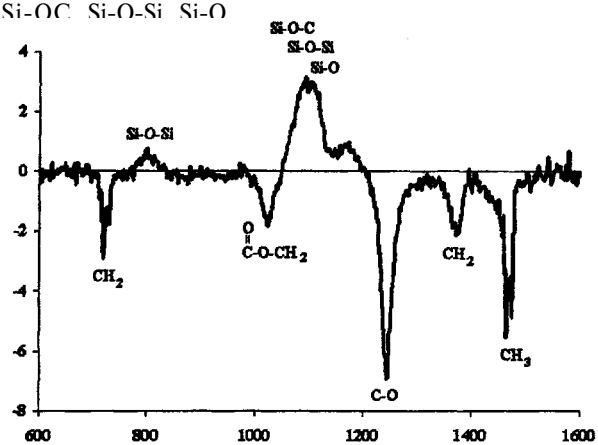


рис. 2. Разностный спектр исходного и модифицированного СЭВА-14, нормированных на толщину.

Наиболее ярко изменения, происходящие при модификации сополимеров, проявляются в разностном спектре (рис. 2), нормированном на толщину пленок. Видно, что интенсивность полос, характеризующих группы Si-O-C, Si-O-Si, Si-0 возрастает, тогда как интенсивность полос, характеризующих винилацетатные звенья - уменьшается.

Наибольшие изменения интенсивности полос поглощения при модифицировании СЭВА происходят в области составов от 1 до 3% ЭТС (рис. 3). Дальнейшее увеличение ЭТС в составе смеси мало меняет интенсивность полос поглощения.

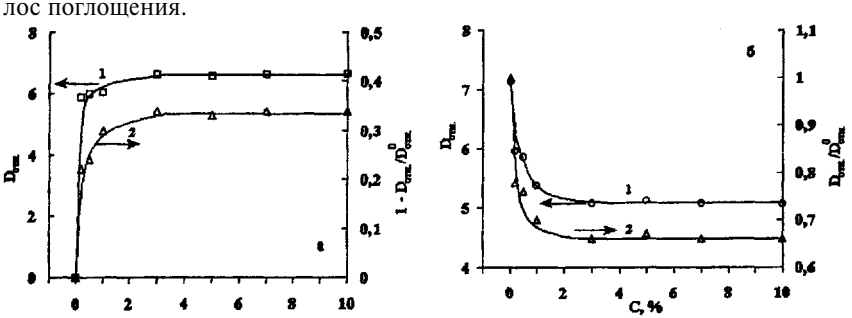


рис. 3. а - Зависимость оптической плотности сложноэфирных групп СЭВА (1) и их доли (2) от концентрации ЭТС; б- зависимость оптической плотности полосы ВА-групп (1) и их доли (2) от концентрации ЭТС.

Принципиальное значение имеет тот факт, что описанные изменения происходят на фоне непрерывного роста интенсивности полос поглощения Si-O и Si-0-Si (рис. 4).

Нами не наблюдалось значительных изменений интенсивности полос поглощения в области 720 - 731 $см^{-1}$, относящихся к деформационным колебаниям CH^2-групп в остове цепи сополимера, от содержания модификатора, что свидетельствует об отсутствии реакции взаимодействия ЭТС с метиленовыми последовательностями основной цепи.

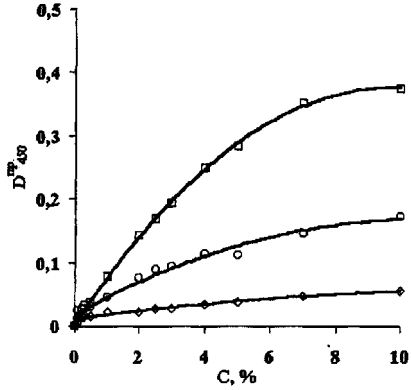


рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности связи Si-0-Si пространственно сшитых структур в СЭВА-7 (1), СЭВА-14 (2), СЭВА-31 (3) от содержания ЭТС.

По результатам проведенных исследований предложена схема химических реакций, протекающих между СЭВА и ЭТС при их совместной переработке в области высоких температур. Выделены три стадии процесса. Во-первых, это взаимодействие тетраэтоксисилана с ацетатной группой сополимера, приводящее к модификации бокового привеска. Во-вторых, реакция роста боковой силоксановой группировки. В третьих, процессы, связанные с межцепными и внутрицепными реакциями длинных боковых привесков. И, наконец, поликонденсация ЭТС.

Диффузионные зоны в системах СЭВА - ЭТС

Проведены сравнительные исследования зон сопряжения фаз в системах СЭВА - ПДМС и СЭВА - ЭТС.

Типичные интерферограммы зон взаимодиффузии систем СЭВА-ЭТС и СЭВА ПДМС представлены на рис. 5.

Можно видеть, что во всех случаях регистрируется картина, характерная для частично совместимых систем с преимущественным растворением силоксанов в фазе расплава сополимеров. Принципиальной разницы между ПДМС и ЭТС не наблюдается. И в том и в другом случае выявляются четко выраженная фазовая граница раздела (III), область диффузионного растворения полисилоксана в расплаве СЭВА (IV) и фаза чистого ЭТС или ПДМС (П).

С понижением температуры вблизи межфазной границы появляется область помутнения с выделением частиц дисперсной фазы силоксана в расплаве сополимеров (V).

Установлено, что в системе СЭВА - ЭТС для низких температур (< 120 °С) фазовые изменения обратимы и воспроизводятся в циклах нагревание - охлаждение. При Т > 120 °С и длительных временах наблюдения в системе происходят необратимые изменения, которые проявляются в невоспроизводимости фазового поведения расслоившейся системы в режиме нагревания - охлаждения. Этот факт свидетельствует о необратимых химических изменениях компонентов.

Дополнительную информацию о взаимодействии компонентов между собой в процессе их диффузионного смешения мы получали, исследуя кинетику движения изоконцентрационных плоскостей при различных температурах.

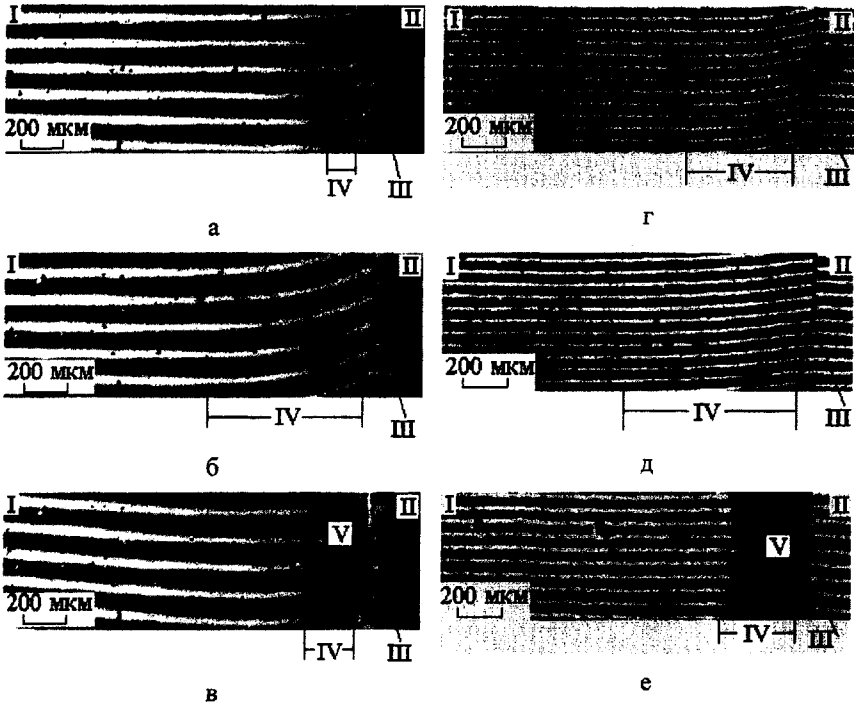


рис. 5. Интерферограммы зон взаимодиффузии в системе СЭВА31-ПДМС (а, б, в) и системе СЭВА14-ПДМС (г, д, е). При температурах: (а) 80; (б) 140; (в) 40 (охлаждение); (г) 120; (д) 170; (е) 60 (охлаждение). I-фаза СЭВА31 (а-в); I-фаза СЭВА14 (г-е), II-фаза ПДМС(а-е); Ш-фазовая граница; IV- зона диффузии; V-область фазового распада.

На рис. 6, 7 представлены типичные кинетические зависимости, характеризующие движение фронтов ЭТС в матрицу сополимеров при различных температурах.

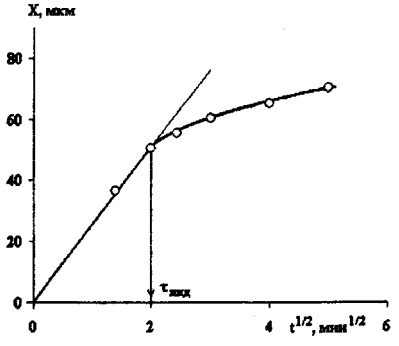


рис. 6. Кинетика движения фронта ЭТС в матрицу СЭВА-7 при температуре 130 °С.

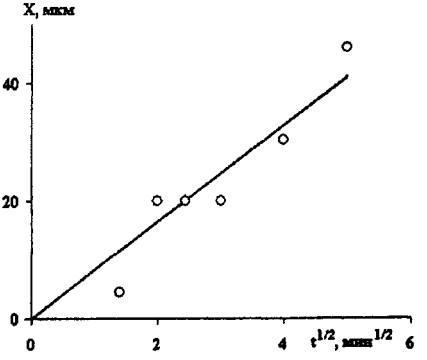


рис. 7. Кинетика движения фронта ЭТС в матрицу СЭВА-30 при температуре 70 °С.

Линейность кинетических зависимостей сохраняется только в области низких температур, где процесс смешения имеет чисто диффузионный механизм. При температурах выше 100 °С (рис. 6) наблюдается замедление движения фронта диффузанта, а в некоторых случаях его полная остановка.

Принято считать протяжённость индукционного периода характерным кинетическим параметром, поскольку именно за это время в растворах происходят такие молекулярно-химические изменения, которые приводят к уменьшению скорости трансляционной подвижности диффундирующих молекул ЭТС. Показано, что температурная зависимость $\tau_{инд}$, как и любого кинетического параметра, описывается экспоненциальной зависимостью

$$\tau_{инд} = B\exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где В - константа, Е - эффективная энергия активации, отражающая совокупность различных явлений, связанных с началом протекания химической реакции. Рассчитанная по этим данным эффективная энергия активации процесса для различных сополимеров составляет 77,5 ± 1 кДж/моль.

По начальным участкам кинетических кривых определены коэффициенты диффузии табл. 2 и рассчитаны энергии активации диффузии , которые составляют 12-13 кДж/моль.

Сравнение энергетических характеристик процессов диффузии и химической реакции позволяет предполагать, что модификация сополимеров ЭТС в исследованном интервале температур протекает в кинетической области, т.е. лимитирующей стадией является не диффузия, а собственно химическая реакция. Это хорошо согласуется с характером изменения концентраций в диффузионных зонах.

Таблица 2.

Коэффициенты диффузии в расплаве сэвилена

Система	Температура, °С	Lg(D), [см²/с]	E_a, кДж/моль
СЭВА7+ЭТС	110	-6,88	13,2
СЭВА7+ЭТС	130	-6,79	
СЭВА7+ЭТС	160	-6,68	
СЭВА14+ЭТС	100	-6,55	12,8
СЭВА14+ЭТС	120	-6,46	
СЭВА30+ЭТС	70	-6,48	13,2
СЭВА30+ЭТС	90	-6,37	
СЭВА7+ПДМС	110	-7,32	11,0
СЭВА7+ПДМС	130	-7,25	
СЭВА7+ПДМС	140	-7,21	

Диаграммы фазового состояния СЭВА - ЭТС

Используя температурные зависимости показателей преломления и интерферограммы, были определены составы сосуществующих фаз, по которым были построены пограничные кривые (рис. 8-10).

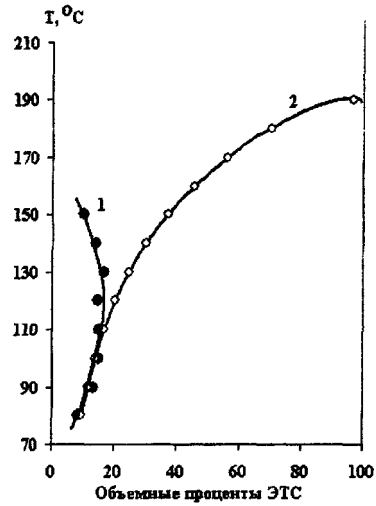


рис. 8. Экспериментальная (1) и расчетная (2) бинодальные кривые системы СЭВА-30 - ЭТС.

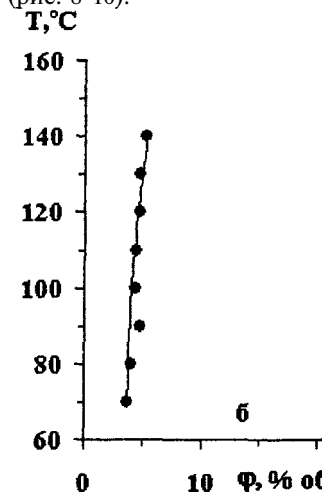
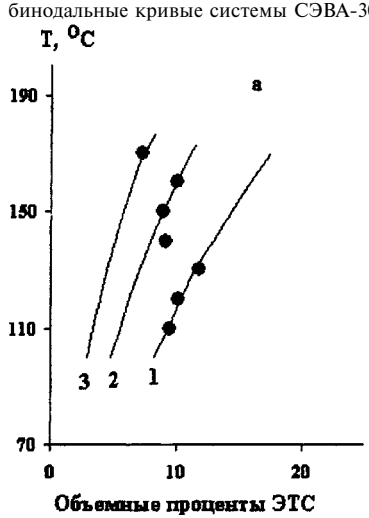


рис. 9. Диаграммы фазового состояния системы СЭВА-30-ПДМС.



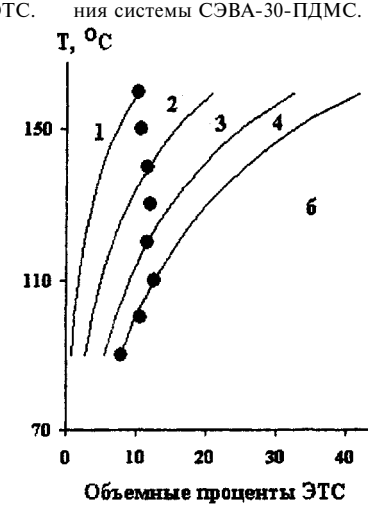


рис. 10. Диаграммы фазового состояния систем СЭВА-14 - ЭТС (а) и СЭВА-20 - ЭТС (б). Степени полимеризации ЭТС 1 (1), 1,2 (2), 1,4 (3), 2 (4). • - экспериментальные значения.

Показано, что в химически инертной системе в пределах погрешности использованного метода диаграмма представляет собой две бинодальных кривые, одна из которых, соответствующая растворимости СЭВА в ПДМС,

практически совпадает с осью, т.е. находится в области бесконечно разбавленных растворов. Вторая бинодальная кривая, отвечающая растворимости ПДМС в СЭВА расположена в области от 3 до 10 об. %. С повышением температуры растворимость ПДМС возрастает, что свидетельствует о тенденции системы к ВКТР (рис. 9). Такой характер поведения бинодальных кривых сохраняется для всех сополимеров. При этом с увеличением содержания звеньев ВА в составе сополимера растворимость меняется в достаточно узких пределах от 3 до 5%.

Для смесей ЭТС и СЭВА правая ветвь бинодали также находится в области предельно разбавленных растворов и практически совпадает с осью. Тогда как левая ветвь бинодали, характеризующая растворимость ЭТС в СЭВА имеет вид «песочных часов», т.е. температурный коэффициент растворимости изменяет свой знак в области температур, при которых, как описано выше, в системе проявляется химическое взаимодействие. Это позволяет нам рассматривать бинодальную кривую как характеристику двух различных состояний системы. Нижнюю часть, аналогичную системам СЭВА - ПДМС, можно отнести только к фазовому равновесию без химической реакции компонентов, а высокотемпературную часть - фазовому равновесию, осложненному химической реакцией.

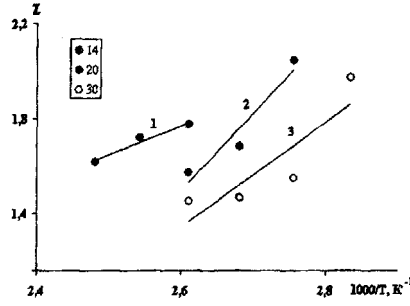


рис. 11. Зависимость параметра Флори-Хаггинса от обратной температуры для сополимеров СЭВА-14 (1), СЭВА-20 (2) и СЭВА-30 (3) в смеси с ЭТС.

Если ограничиться только низкотемпературной ветвью, не осложненной химическими взаимодействиями, то можно утверждать, что и для этих смесей характерны диаграммы с ВКТР. Об это также свидетельствуют и температурные зависимости парных параметров взаимодействия (рис. 11).

По температурным зависимостям парных параметров взаимодействия, были рассчитаны значения критических температур для различных систем СЭВА - ЭТС в предположении отсутствия химической реакции. Показано, что для большинства из них ВКТР изменяется в пределах от 190 до 340 °С. Минимальное значение ВКТР наблюдается для сополимеров, обогащенных звеньями винилацетата (рис. 8).

Отклонение экспериментально найденной бинодали в области высоких температур, как показано выше, связано с протекающими химическими реакциями между компонентами смеси.

Прямым доказательством ведущей роли роста степени полимеризации ЭТС в изменении взаимной растворимости является выполненный нами расчет положения бинодальных кривых на температурно-концентрационном поле диаграмм фазового состояния для различных степеней полимеризации ЭТС. Расчет проводили по следующей схеме:

- Определение по низкотемпературному участку бинодальной кривой температурной зависимости парного параметра взаимодействия;
- Экстраполяция $\chi(1/T)$ в высокотемпературную область;
- Расчет степеней полимеризации ЭТС, отвечающих экстраполированным значениям параметра Флори-Хаггинса и составам сосуществующих фаз;
- Расчет концентрационной зависимости свободной энергии смешения и определение составов сосуществующих фаз;
- Построение бинодальных кривых.

В качестве примера на рис. 10 приведены рассчитанные бинодальные кривые для этоксисилана различной степени полимеризации и экспериментально найденные значения растворимостей. Можно видеть, что в высокотемпературной области каждой экспериментальной точке соответствует своя бинодальная кривая. При этом каждая из систем характеризуется ВКТР, а «песочные часы» - результат влияния химических превращений ЭТС в фазе СЭВА.

4.4. Структурно-морфологические исследования

Структурно-морфологические исследования показали (рис. 12), что все исследованные композиции микрогетерогенны. Для всех образцов четко идентифицируются фазовые сферические выделения, размер которых изменяется в интервале от 50 до 500 нм. Судя по тому, что частицы выступают над поверхностью, обработанной в плазме высокочастотного кислородного разряда, можно утверждать, что скорость их травления меньше, чем матрицы, а это, в свою очередь, означает, что выделившаяся фаза обогащена силоксанами.

Характер распределения частиц дисперсной фазы по размерам достаточно разнообразен. Так, для СЭВА-7 + 7% ЭТС распределение практически монодисперсное, а для СЭВА-30 + 1% ЭТС и СЭВА-30 + 7% ЭТС - полидисперсное. В одних случаях средний размер частиц дисперсной фазы для образцов, содержащих 7% ЭТС больше, чем содержащих 1%, в других - наоборот. Для некоторых композиций сосуществует и мелкая и крупная фаза.

Все полученные результаты позволяют нам сформулировать следующую картину протекающих при переработке смеси СЭВА и ЭТС процессов.

В области низких температур (до 100 °С) превалируют процессы растворения модификатора в фазе сополимера.

В области высоких температур (выше 100 °С), в соответствии с представленной выше схемой практически одновременно протекают три процесса. Первый - переэтерификация винилацетатных звеньев и присоединение молекул ЭТС в качестве боковых групп сополимера. Этот процесс, судя по данным ИК-спектроскопии, завершается достаточно быстро и в нем участвует небольшая доля модификатора (менее 1%). Второй процесс связан с образованием меж- и внутримолекулярных структур, образованных привитыми

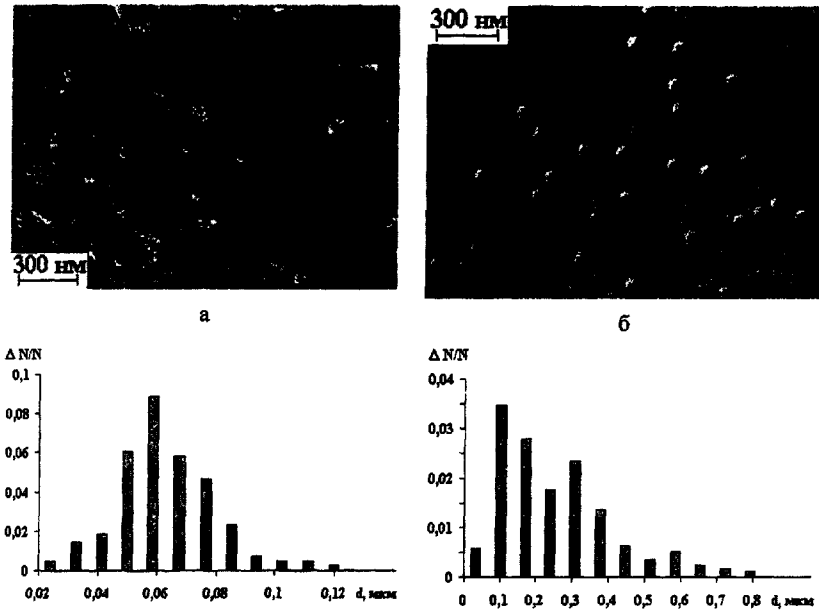


рис. 12. Микрофотографии СЭВА-14, модифицированных 1 (а) и 7% ЭТС (б) и соответствующие им гистограммы распределения частиц по размерам.

молекулами ЭТС и линейными молекулами СЭВА. О протекании этих реакций наиболее ярко свидетельствуют данные по торможению фронтов диффузии. Третий процесс - это поликонденсация растворенных в матрице СЭВА молекул ЭТС и потеря растворимости олигомерных частично сшитых молекул силоксана. Завершающей стадией этого процесса является образование фазовых частиц.

То, что эти процессы протекают одновременно, косвенно показывает широкое распределение частиц по размерам.

В пятой главе обобщены результаты, касающиеся некоторых свойств модифицированных сополимеров.

На рис. 13 приведены данные по текучести расплавов смесей СЭВА-ЭТС, измеренной при температуре 190°С. Для сравнения на тех же рисунках представлены пограничные кривые диаграмм фазового состояний, экстраполированные в область температур определения показателя текучести расплава (ПТР). Можно видеть, что с увеличением содержания ЭТС в смеси ее текучесть изменяется по кривой с минимумом, положение которого совпадает с точкой бинодальной кривой, характеризующей переход расплава от гомогенного к гетерогенному состоянию. Дальнейшее увеличение содержания ЭТС сопровождается повышением текучести расплава. Поскольку данный эффект воспроизводится на всех системах, можно утверждать, что это общее явление и требует отдельного рассмотрения.

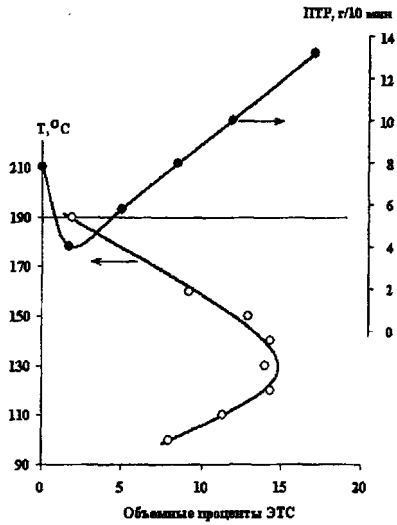


рис. 13. Концентрационные зависимости растворимости и ИГР для системы СЭВА-14-ЭТС.

Полученные нами результаты свидетельствуют по меньшей мере о двух структурно-морфологических эффектах, проявляющихся в реологических измерениях. Прежде всего, это изменение молекулярной массы СЭВА за счет реакции переэтерификации и роста боковых фрагментов силанов. Вероятно, что параллельно с этим процессом протекает и формирование разветвленных структур. Очевидно, что все это приводит к снижению показателя текучести расплава.

Дальнейшие молекулярно-химические превращения в системе, связанные с образование ди-, три- и тетрамеров тетраэтоксисилана, а затем и формирование фазовых частиц, приводит, вероятно, к расслаиванию системы при ее течение через капилляр, что и проявляется в изменении показателя текучести.

Типичные кривые деформация - растяжение для отдельных образцов модифицированного СЭВА представлены на рис. 14. По этим кривым были рассчитаны эффективные модули упругости, предельной прочности и предельной деформации при разрушении. Результаты представлены в виде зависимостей «свойство - содержание модификатора».

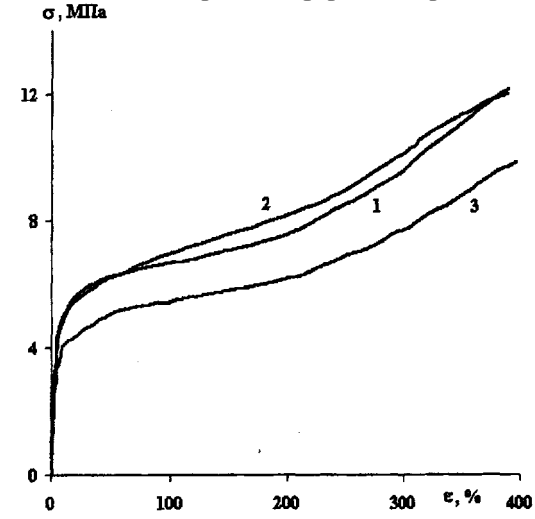


рис. 14. Зависимость деформация - напряжение для СЭВА 14, модифицированного 1(1), 3(2) и 7% (3) ЭТС.

Показано, что введение модификатора в состав СЭВА сопровождается небольшим увеличением разрывного удлинения и разрывной прочности в области 1-3% ЭТС. Этот эффект в большей степени выражен для СЭВА-14 и СЭВА-30, и в меньшей - для СЭВА-7.

Поверхностная энергия

Полученные данные по полярной и дисперсионной составляющей поверхностной энергии представлены в табл. 3 и на рис. 15.

Таблица 3.

Поверхностная энергия модифицированных сополимеров

Сополимер	Содержание ЭТС, %	γ, мДж/м^2	γ_P, мДж/м^2	γ_D, мДж/м^2
СЭВА7	1	29,8	6,4	23,4
	3	32,9	5,6	27,3
	7	32,3	3,3	29,0
СЭВА14	1	31,9	8,9	23,0
	3	36,5	3,6	32,9
	7	33,7	5,4	28,3
СЭВА30	1	29,7	8,4	21,3
	3	30,9	4,1	26,8
	7	30,9	2,9	28,0

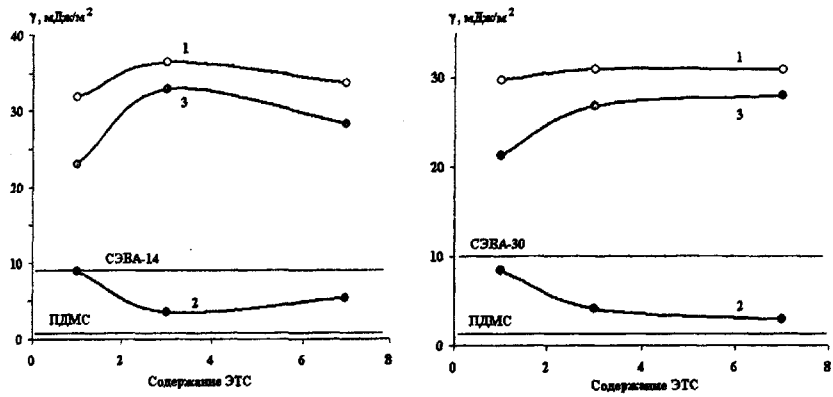


рис. 15. Концентрационные зависимости поверхностной энергии и ее составляющих для модифицированных СЭВА-14 (а) и СЭВА-30 (б). γ (1), γ_P (2), γ_D (3).

Можно видеть, что по мере увеличения модификатора в смеси наблюдается закономерное снижение полярной составляющей поверхностной энергии, что свидетельствует об обогащении поверхностного слоя силоксанами. Необходимо иметь в виду, что данная поверхность была сформирована в контакте с воздухом. Можно ожидать, что при сопряжении модифицированного СЭВА с высокоэнергетической поверхностью будут происходить конформационные перестройки, в результате которых на межфазной поверхности возможно появление гидроксильных групп.

Нами также проведены измерения адгезионных свойств модифицированных СЭВА по отношению к стали. Как показано на рис. 16 для СЭВА-14 и СЭВА-30 наблюдается рост прочности адгезионных соединений на расслаивание по мере увеличения содержания в исходной композиции ЭТС. Основные изменения протекают в области малых добавок модификатора (до 2-3%). Дальнейшее увеличение его содержания мало сказывается на прочности

адгезионного соединения. Исследование методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа показали, что при концентрациях менее 3% ЭТС характер разрушения смешанный, в а при более высоких концентрациях ЭТС - когезионный. Это означает, в рамках концепции Биккермана, что слабая зона смещается с межфазной границы в объем модифицированного полимера. Интересно отметить, что введение кремнийорганической добавки в СЭВА-7 практически не оказывает влияния на прочность адгезионной связи полимер-металл, при этом характер разрушения - смешанный.

Полученные результаты могут быть интерпретированы в рамках представлений механики разрушения адгезионных соединений. С этой целью по деформационным кривым были рассчитаны работы деформации, которые использовали при построении корреляционных зависимостей между работой деформации (А) и адгезией. Результаты расчетов приведены на рис. 17. Видно, что между этими характеристиками имеет место удовлетворительная корреляционная зависимость. Это позволяет нам утверждать, что основной вклад в прочность адгезионного взаимодействия вносят деформационно-прочностные характеристики модифицированного сополимера.

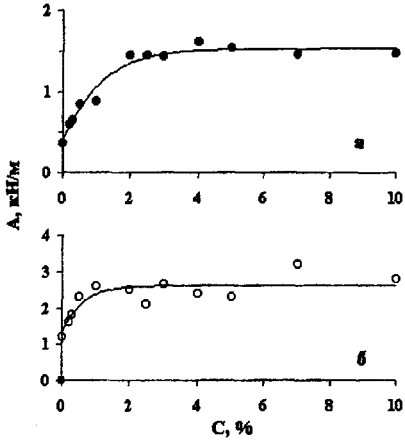


рис. 16. Зависимость прочности при отспаивании от содержания ЭТС: а - СЭВА-30, б - СЭВА-14.

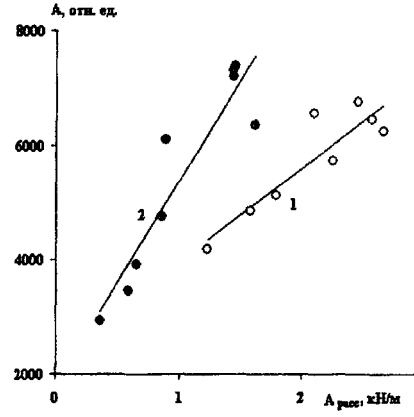


рис. 17. Корреляционная зависимость между прочностью на расслаивание и работой деформации для СЭВА-14 (1) и СЭВА-30 (2).

ВЫВОДЫ

1. Исследована растворимость компонентов и построены диаграммы фазового состояния в широком диапазоне температур и составов в системах СЭВА - тетраэтоксисилан и СЭВА- полидиметилсилоксан. Показано, что диаграммы по формальным признакам относятся к классу «песочные часы». Выявлены температурные и концентрационные об-

ласти изменения растворимости, связанные с химическим взаимодействием компонентов.

2. Разработана методика расчета парных параметров взаимодействия компонентов и прогнозирование изменения растворимости, вызванного изменением молекулярной массы компонентов в процессе взаимодействия сополимеров с тетраэтоскисиланом.
3. Впервые определена фазовая структура модифицированных полимеров. Построены кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам.
4. По результатам анализа кинетики движения изоконцентрационных плоскостей в диффузионных зонах смешения компонентов определены временные интервалы начала химической реакции компонентов и рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса.
5. Адгезионные и физико-механические исследования смесей СЭВА - ЭТС показали, что основной вклад в прочность адгезионных соединений, сформированных на основе модифицированных СЭВА, вносит работа деформации адгезива;
6. Впервые получены температурные зависимости показателей преломления сополимеров, определены мольные рефракции и показана возможность их использования для определения температурных интервалов фазовых переходов.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Стоянов О.В., Русанова С.Н, Петухова О.Г., Ремизов А.Б. / Химическое строение сополимеров этилена с винилацетатом, модифицированных предельным алкоксисиланом, по данным ИК - спектроскопии // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. вып. 7.С. 1774-1177.
2. Стоянов О.Г., Русанова С.Н., Петухова О.Г., / Повышение адгезионных и физико-механических свойств сэвиленовых покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение., 2001. № 11., С. 11-13.
3. Русанова С.Н., Хузаханов Р.М., Петухова О.Г., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Стоянов О.В. / Модификация промышленных этилен-винилацетатных сополимеров предельными алкоксисиланами // Вестник Казанского технологического университета. Казань. 2002. № 1-2. С. 143.
4. Петухова О.Г., Русанова С.Н., Стоянов О.В. / ИК-спектральное исследование химической модификации сополимеров этилена с винилацетатом тетраэтоксисиланом // Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». - Москва: 2000. С. 435.
5. Стоянов О.В., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Русанова С.Н., Петухова О.Г, Дебердеев Т.Р., Хузаханов Р.М. / Структурно-механические характеристики сополимеров этилена с винилацетатом, модифицированных предельными алкоксисиланами // Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». - Йошкар-Ола: 2001.4.1. С. 270.
6. Петухова О.Г., Чалых А.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н. / Влияние тетраэтоксисилана на формирование фазовой структуры сополимеров этилена с

винилацетатом // Сб. тезисов «Структура и динамика молекулярных систем». Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань: 2004. С. 206.
7. Петухова О.Г., Чалых А.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н. / Влияние тетраэтоксисилана на формирование фазовой структуры сополимеров этилена с винилацетатом // Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань: 2004. Т.З С. 28.
8. Русанова С.Н., Петухова ОТ., Стоянов О.В., Хузаханов Р.М. / Свойства промышленных сэвиленов, модифицированных эфирами ортокремниевой кислоты // М., 1999. - ВИНИТИ. Рук. Деп. 14.09.99. - № 2836-В99.
9. Русанова С.Н., Петухова О.Г., Стоянов О.В., Хузаханов Р.М. / ИК-спектры полиолефинов, модифицированных алкоксисиланами // М., 1999. - ВИНИТИ. Рук. Деп. 14.09.99.-№2837-В99.
10. Русанова С.Н., Петухова О.Г., Стоянов О.В., Дебердеев Р.Я. / Силанольная модификация сополимеров этилена с винилацетатом // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сборник научных трудов. Нижнекамск -2001 г. С.98.
11. Петухова О.Г. / Фазовое равновесие систем: сополимер этилена с винилацетатом и тетраэтоксисилан // Некоторые проблемы физической химии. Сб. статей. Москва- 2001 г. С. 105.
12. Русанова С.Н., Петухова О.Г, Стоянов О.В. / Модификация сэвилена кремнийорганическими соединениями // «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомол. соед. 9 Междунар. конф.молод. ученых. Тез. докл.». Казань 1998. С. 190.
13. Русанова С.Н., Петухова О.Г., Стоянов О.В. / Взаимодействие сополимеров этилена и винилацетата с этилсиликатом // «Синтез, исследов. Св-в, модификация и перераб. высокомол. соед. 9 Междунар. конф.молод. ученых. Тез. докл.». Казань 1998. С. 191.
14. Русанова С.Н., Петухова О.Г., Ремизов А.Б., Стоянов О.В. / Изучение модификации сополимеров этилена кремнийорганическими соединениями // V междунар. конф. по интенсификации нефтехим. процессов «Нефтехимия-99». Тез. докл. Нижнекамск. 1999. Т. 1. С. 126-127.
15. Русанова С.Н., Петухова О.Г., Стоянов О.В., Борисова Р.В. / Пленочные материалы из модифицированного сэвилена // Первая межрегиональная научн. Конф. Молодых ученых «Пищевые технологии». Тез. докл. Казань. 1999. С. 65.
16. Русанова С.Н., Петухова О.Г., Стоянов О.В. /Силанольная модификация сэвиленов // «Композиц. матер, в авиастроении и народном хоз-ве. Всерос. науч.-тех. конф.» Тез. докл. Казань. 1999.4.1, С.ЗО.

Заказ № 344. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.
Отпечатано в ООО «Петроруш».
г. Москва, ул. Палиха-2а, тел. 250-92-06
www.postator.ru

02.00

19 МАЙ 2005