Козлова, Ирина Ильинична. Поливинилхлоридные пластизоли с фенолформальдегидными адгезионными добавками : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.06.- Дзержинск, 2000.- 132 с.: ил. РГБ ОД, 61 01-2/440-2

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ “НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА В.А.КАРГИНА С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ”

На правах рукописи

Козлова Ирина Ильинична

AV

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТИЗОЛИ С ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ ДОБАВКАМИ

02.00.06 - Химия высокомолекулярных соединений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Гузеев В.В.; кандидат химических наук, старший научный сотрудник Мозжухин В.Б.

Дзержинск - 2000

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Список принятых сокращений и обозначений

Г ЛАВА 1. Литературный обзор

1. Адгезионная прочность покрытий и клеев на основе пластизолей
2. Адгезия и адгезионная прочность полимерных покрытий и клеев
3. Адгезионные добавки для пластизольных по­крытий и клеев
4. Влияние ингредиентов пластизолей на дефор­мационную составляющую адгезионной проч­ности
5. Влияние ингредиентов пластизолей на молеку­лярную составляющую адгезионной прочности
6. Влияние температурно-временных параметров формирования полимерных покрытий на адгезион­ную прочность
7. Полимерные покрытия и клеи на основе фе-

нолформальдегидных смол

1. Выводы и постановка задач исследования и разра­ботки пластизолей с фенолоформальдегидными ад­гезионными добавками

Г ЛАВА 2. Методики экспериментов и характеристика

з

объектов исследования 42

1. Приготовление пластизолей. 42
2. Приготовление пасты фенолформальдегидной смолы и термостабилизатора. 42
3. Приготовление собственно пластизоля. 42
4. [Деаэрирование пластизоля. 43](#bookmark13)
5. [Определение работы отслаивания. 43](#bookmark14)
6. [Определение физико-механических характери­стик пленок. 44](#bookmark15)
7. [ИК-спектроскопия 45](#bookmark16)
8. [Термогравиметричекий анализ 45](#bookmark17)
9. [Электронная микроскопия 46](#bookmark18)
10. [УФ-спектроскопия 46](#bookmark19)
11. [Термохимические измерения 46](#bookmark20)
12. Определение краевых углов смачивания 47
13. Характеристика основных компонентов

исследованных композиций. 47

ГЛАВА 3. Влияние фенолформальдегидных соединений на

адгезионную прочность пластизольных покрытий. 50

1. [Адгезионная прочность покрытий, сформированных из пластизолей с фенолформальдегидными олигоме­рами 50](#bookmark21)
2. Взаимодействие компонентов в покрытиях, сформированных из пластизолей с фенолформаль­дегидными олигомерами 58

ГЛАВА 4. Синергическое влияние фенолформальдегидных и азотсодержащих соединений на адгезионную прочность пластизольных покрытий 78

[ГЛАВА 5. Температурно-временные параметры формирова­ния пластизольных покрытий и их адгезионная прочность 93](#bookmark27)

1. [Влияние уловий формирования покрытий из пластизолей с фенолформальдегидными олигомера­ми на их адгезионную прочность 93](#bookmark28)
2. [Влияние уловий формирования покрытий из пласти­золей с фенолформальдегидными и азотсодер­жащими добавками на их адгезионную прочность 101](#bookmark29)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И РЕКОМЕНДАЦИИ 111

ВЫВОДЫ 115

ЛИТЕРАТУРА 117

133

ПРИЛОЖЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени адгезионноспособные поливинилхлоридные пластизоли (далее - пластизоли) нашли широкое применение в технике, например, в автомобильной промышленности, где они используются как защитные покрытия для днищ и сварных швов, либо в качестве клеев. Клеи на основе пластизолей отличаются хорошей технологичностью при переработке, поскольку являются одноупаковочными и отверждаются при нагревании. Клеевой шов имеет высокую эластичность и небольшие внут­ренние напряжения и, следовательно, высокую долговечность.

Имеется достаточное количество публикаций по исследованию при­роды адгезионной прочности покрытий на основе ПВХ и сополимеров ви- нилхлорида, разработан единый подход к регулированию адгезионных свойств пластизольных покрытий. В качестве адгезионных добавок в пла- стизольных композициях были исследованы непредельные соединения или азотсодержащие добавки (АСД).

Однако, время отверждения таких пластизолей довольно велико (30- 40 мин.), что не всегда удовлетворяет переработчиков. Поэтому разработ­ка рецептур пластизолей, обладающих хорошими адгезионными свойст­вами при небольшом времени отверждения остается одной из важнейших задач исследователей, занятых в этой области химии полимеров. Решению этой задачи могло бы способствовать выяснение механизма влияния ком­понентов пластизолей на адгезионные свойства покрытий, сформирован­ных из них при различных температурно-временных условиях.

Таким образом, исследования в области адгезионной способности пластизолей не потеряли своей актуальности. Особенно перспективным нам представляется применение в пластизолях в качестве адгезионных до­бавок фенолформальдегидных олигомеров (ФФО), т.к. они позволяют по­лучать высокие адгезионные свойства даже при малых временах формиро­вания покрытий. Но, несмотря на большую практическую важность при­менения ФФО в пластизолях, имеются лишь отрывочные немногочислен­ные патентные данные об использовании этих добавок в пластизольных композициях.

Целью настоящей диссертационной работы является:

* исследование влияния ФФО на адгезионную прочность покрытий из пластизолей;
* исследование совместного влияния ФФО и АСД на адгезионную проч­ность покрытий из пластизолей;
* изучение влияния режимов переработки на адгезионные свойства пла­стизолей, содержащих ФФО;
* изучение влияния режимов переработки на адгезионные свойства пла­стизолей, содержащих ФФО и АСД;
* разработка новых рецептур адгезионноспособных пластизолей с не­большим временем отверждения (не более 15 минут), обусловленным технологией переработки пластизоля в изделия.

Новым решением актуальной задачи создания адгезионноспособных пластизолей с временем отверждения не более 15 минут является совмест­ное использование в композициях фенолформальдегидных и азотсодер­жащих соединений, приводящее к синергическому увеличению адгезион­ной прочности покрытий.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

* обнаружены экстремальные увеличение адгезионной прочности пласти- зольного покрытия и уменьшение теплоты взаимодействия пластифи- цированого поливинилхлорида с ФФО в зависимости от содержания по­следнего (с максимумом адгезионной прочности и минимумом теплоты при определенном содержании олигомера), что свидетельствует о зна­чительном влиянии взаимодействия компонентов пластизолей на адге­зионную прочность покрытий;
* показано, что введение в пластизоль с ФФО азотсодержащих добавок способствует усилению адгезии пластизоля к металлу, при этом наблю­дается синергический эффект;
* показано, что введение в пластизоль с ФФО некоторых азотсодер­жащих добавок способствует снижению энергии активации процесса образования адгезионного соединения и сокращению промежутка времени, необходимого для начала резкого возрастания скорости этого процесса;
* предложены способы регулирования адгезионной прочности покрытий из пластизолей, в состав которых входят ФФО и АС Д.

Результаты проведенных исследований положены в основу разработ­ки рецептур пластизолей Д-25А и Д-26А, предназначенных для приклеи­вания металлической крышки фильтроэлементов.

Автор защищает научные положения:

* определяющую роль в суммарной адгезионной прочности покрытий из пластизолей с фенолформальдегидными олигомерами играет де­формационная составляющая;
* взаимодействие компонентов пластизолей, содержащих фенолформ- альдегидные олигомеры, оказывает решающее влияние на адгезион­ную прочность покрытий;
* фенолформальдегидные олигомеры и азотсодержащие добавки ока­зывают синергическое действие на адгезионную прочность пласти- зольных покрытий.

Структура диссертации отражает решение поставленных задач и включает в себя введение, пять глав, заключение и рекомендации, выводы и список цитированной литературы. В приложениях приведены акт прие­мочных испытаний и другие материалы, относящиеся к пластизолям, соз­данным при выполнении диссертационной работы.

Первая глава содержит обзор литературы по способам увеличения ад­гезионной прочности покрытий из пластизолей на основе ПВХ. Рассмот­рено влияние температурно-временных параметров формирования поли­мерных покрытий на их адгезионную прочность. Проанализирован прак­тический опыт по изучению структуры различных отвержденных ФФО и использованию их в качестве адгезионных добавок в покрытиях и клеях. Заканчивается литературный обзор выводами и постановкой задач иссле­дования и разработки поливинилхлоридных пластизолей с высокой адге­зионной способностью и временем отверждения не более 15 минут.

Вторая глава посвящена изложению методик экспериментов и описа­нию объектов исследований.

Третья глава включает рассмотрение влияния ФФО на адгезионную прочность пластизольных покрытий. Изучено взаимодействие компонен­тов в адгезионноспособных пластизолях, содержащих ФФО. Показано, что введение в пластизоль резольных ФФО позволяет добиться увеличе­ния адгезионной прочности покрытий, влияя как на молекулярную, так и на деформационную составляющие адгезионной прочности. Определяю­щую роль при этом играет деформационная составляющая.

Четвертая глава содержит результаты исследований свойств покры­тий, сформированных из пластизолей, содержащих в качестве адгезион­ных добавок ФФО и АСД. Показаны синергизм совместного действия ФФО и АСД на адгезионные свойства пластизольных покрытий и решаю­щий вклад молекулярной составляющей в адгезионную прочность покры­тий.

Пятая глава посвящена расмотрению зависимости адгезионной проч­ности покрытий от температурно-временных параметров их формирова­ния. Изучено влияние условий формирования покрытий из пластизолей, содержащих ФФО, или ФФО совместно с АСД, на адгезионную проч­ность. Получены значения энергий активации образования адгезионного соединения из различных пластизольных композиций при разных темпе­ратурах сплавления.

В заключении обобщены основные выводы и практические рекомен­дации, являющиеся следствием проведенных исследований пластизольных композиций, содержащих в качестве адгезионных добавок ФФО.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что зависимость работы отслаивания покрытий от со­держания в поливинилхлоридном пластизоле анилинофенолформальде- гидных смол носит экстремальный характер, при этом повышение адгези­онной прочности обусловлено одновременным увеличением как молеку­лярной, так и деформационной составляющих. Наиболее значительная часть адгезионной прочности обусловлена вкладом деформационной со­ставляющей, т.к. отверждение фенолформальдегидных олигомеров спо­собствует увеличению жесткости композиции.
2. Установлено, что рост молекулярной составляющей адгезионной прочности обусловлен взаимодействием между гидроксилами, не участ­вующими в реакции поликонденсации фенолформальдегидных олигоме­ров, и гидроксильными группами поверхности оксидной пленки, имею­щейся на алюминии, с образованием водородных связей.
3. Обнаружено, что введение некоторых азотсодержащих добавок в поливинилхлоридные пластизоли, содержащие фенолформальдегидные олигомеры, приводит к синергическому эффекту повышения адгезионной прочности, в особенности “квазиравновесной” работы отслаивания, что говорит о значительном вкладе молекулярной составляющей адгезионной прочности.
4. Найдено, что повышение температуры формирования пластизоль- ного покрытия приводит к более полной реализации межфазного взаимо­действия адгезива с субстратом, что обусловливает рост адгезионной со­ставляющей и суммарной адгезионной прочности покрытия.
5. По прямолинейным участкам кинетических кривых рассчитаны энергии активации процесса образования адгезионного соединения из ПВХ-пластизолей, не содержащих адгезионных добавок, а также содер­жащих в качестве последних фенолформальдегидные олигомеры или фе- нолформальдегидные олигомеры с азотсодержащими добавками. Наи­меньшие значения энергии активации получены при введении в ПВХ- пластизоль с ФФО продуктов реакции аминов с димеризованными жир­ными кислотами и их эфирами.
6. Результаты проведенных исследований и выводы из них положены в основу разработки пластизолей для склеивания фильтроэлементов при небольшом времени (3-7 мин.) отверждения и новых адгезионных добавок для этих пластизолей.

ЛИТЕ РА ТУРА

1. Веселовский Р.А. Регулирование адгезионной прочности полимеров,- Киев : Наукова думка, 1988.-176 с.
2. Чалых А.Е. Современные адгезивы и адгезионные соединения. В кн.: Тр. 4 сес. междун. школы повыш. квалиф. “Инж.-хим. наука для передовых технологий”. 12-17 окт. 1998 г., М., Россия, с. 158-187.
3. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. - М. : Химия, 1977. - 352 с.
4. Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. - М. : Химия, 1990. - 256 с.
5. Куксин А.М., Сергеева Л.Н. Новые методы исследования полимеров. Киев : Наукова думка, 1976, с. 146-154.
6. Me. Laren A.D. Adhesion of High Polymers to Cellulose. Influence of Structure, Polarity and Tack Temperature. - J. Polym. Sci., 1948, v.3, p. 652- 662.
7. Mc.Laren A.D., Seilor С .J. Adhesion. III. Adhesion of Polymers to Cellulose and Aluminum. - J. Polym. Sci., 1949, v.4, p. 63-74.
8. Воюцкий C.C. Аутогезия и адгезия высокополимеров. - М.: Ростехиздат, 1960. - 244 с.
9. Воюцкий С.С. Диффузионные явления на границе контакта двух полимеров. - В кн. : Гетерогенные полимерные материалы / Под ред. Ю.С. Липатова - Киев : Наукова думка, 1973, с.3-9
10. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. - 3-є изд. перераб. и доп. - М.: Химия, 1978. - 328 с.