ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

04201350786 Гладких Юлия Юрьевна

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

Специальность 02.00.04 — физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент

А.А. Щербина

Научный консультант: доктор химических наук, профессор А.Е. Чалых

Москва 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Список принятых сокращений и обозначений ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Адгезия полимеров

1.1.1 Классификация адгезивов и переходных зон

1.1.2 Теории адгезии

1.2 Методы модификации адгезивов

1.3 Постановка задачи

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Адгезивы

2.1.1 Клеи-расплавы

2.1.2 Модельные адгезивы

2.2 Субстраты

2.3 Исследованные системы

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Методы исследования адгезивов и субстратов

3.1.1 Деформационно-прочностные и релаксационные испытания адгезивов

3.1.2 Поверхностная энергия адгезивов и субстратов

3.1.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

3.1.4 Рентгеноструктурный анализ

3.1.5 Сорбция и набухание

3.1.6 Спектроскопические исследования

3.2 Методы исследования адгезионных соединений

3.2.1 Метод неравномерного отрыва

3.2.2 Структурно-морфологические исследования ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

4.1 Линейные сополимеры

4.1.1 Фазовое состояние сополимеров 68

4.1.2 Энергетические характеристики поверхности 72 сополимеров

4.1.3 Физико-механические свойства сополимеров 81

4.1.4 Ползучесть сополимеров и их реологические свойства 86

4.2 Пространственно-сшитые сополимеры 92

4.2.1 Радиационно-модифицированные сополимеры 92

4.2.1.1 Фазовое состояние сополимеров после модификации 92

4.2.1.2 Деформационно-прочностные свойства облученного 102 СЭВА

4.2.1.3 Модель поведения сополимеров после радиационной 105 обработки

4.2.2 Химически сшитые системы 107

4.3 Плазмохимическая модификация сополимеров 112

ГЛАВА 5. АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ 116

ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

5.1 Переходные зоны в адгезионных системах на основе СЭВА 116

5.2 Термокинетика установления адгезионного равновесия 121

5.3. Характер разрушения адгезионных соединений 126

5.4 Теоретическая оценка адгезионной прочности и сравнение с 128 экспериментальными данными

ВЫВОДЫ 140

Список цитируемой литературы 142

ВЫВОДЫ

 ВширокомдиапазонетемпературисоставовпроведенодетальноеисследованиефазовойструктурыповерхностныхрелаксационныхидеформационнопрочностныхсвойствсополимеровэтиленаивинилацетатаВпервыеустановленвидобобщеннойзависимостьповерхностнойэнергииСЭВАотихсоставапринормальныхусловияхсоответствующихусловиямэксплуатацииадгезионныхсоединенийипривысокихтемпературахприкоторыхосуществляетсяпроцессформированияадгезионныхсоединенийПоказаночтоэкстремальноеизменениеповерхностнойэнергиисополимеровсизменениемихсоставасвязаносизменениемстепеникристалличностиипереходоммакромолекулотскладчатойконформациикклубку

 ПолученыиохарактеризованырадиационноихимическисшитыесополимерыэтиленаивинилацетатаИзученовлияниепространственнойсеткихимическихсвязейнафазовоесостояниесополимероврелаксационныеидеформационнопрочностныесвойстваВпервыеобнаруженочтоэнергетическиехарактеристикисшитыхСЭВАнезависятотплотностисеткихимическихсвязейДляописаниядеформационногоповедениясшитыхсополимеровпредложенаусовершенствованнаяфеноменологическаямодельМаксвеллаКельвина

 ПроведенодетальноеисследованиеструктурыисвойствСЭВАиПЭТФмодифицированныхплазмойВЧкислородногоразрядаПоказаночтоокислениеповерхностиприплазменнойобработкеприводитксущественномуизменениюповерхностныххарактеристикполимеровинесказываетсянаихкогезионныхсвойствахвчастностинаработедеформацииприодноосномрастяжении

 ПроведенодетальноеисследованиеструктурыпереходныхзонвадгезионныхсоединенияхнаосновеСЭВАВпервыенапримересистемПВХСЭВАПЭСЭВАПЭТФСЭВАопределеныпрофилираспределенияконцентрацийвзонесопряженияфазРассчитаныкоэффициентыдиффузиимакромолекулопределеныэнергииактивациидиффузииПоказаночтовадгезионныхсистемахсчастичносовместимымикомпонентамиадгезивсубстратпереходнаязонасостоитизмежфазнойграницыпообестороныкоторойформируютсяобластивзаимодиффузиисвязанныесмиграциеймакромолекуладгезиваисубстрата

 МетодомрасслаиванияисследованакинетикаформированияадгезионныхсоединенийвсистемахСЭВАПВХСЭВАПЭСЭВАПЭТФСтальСЭВАСтеклоСЭВАМетодамирентгеновскогомикроанализасканирующейэлектроннойизондовоймикроскопииидентифицированхарактерразрушенияадгезионныхсоединенийУстановленыкорреляционныезависимостимеждуусилиямирасслаиваниявначальныймоментконтактавсостоянииадгезионногоравновесияирассчитаннойвеличинойтермодинамическойработойадгезииВпервыеобнаруженочтоприкогезионномразрушенииусилиерасслаиваниязависитотмежфазноговзаимодействияэлементовадгезионногосоединений

 ВпервыепроведенодетальноеисследованиемеханизмаразрушенияадгезионныхсоединенийнаосновеСЭВАПоказаночтовэтихсоединенияхосновнойвкладвусилиерасслаиваниявноситнеадгезионнаяпрочностьавязкостьразрушенияадгезивасвязаннаясработойдеформациисополимеров

ПредложеноиспользоватьранееразработаннуютеоретическуюмодельопределенияусилийрасслаиванияадгезионныхсоединенийоснованнуюнаобработкеэкспериментальнойдиаграммынапряжениедеформацияобразцовСЭВАПоказаночтопризаданнойгеометриизонырасслаиванияварьированиепределовсуммированияпозволяетоценитьвкладвязкостиразрушенияадгезиваипроследитьвлияниефазовойструктурыисоставаСЭВАнаусилиерасслаиванияУстановленочтодляэтойгруппыклееврасплавовосновнойвкладвусилиерасслаиваниявноситпластическаядеформацияадгезива