На правах рукописи

РУСАНОВА СВЕТЛАНА НИКОЛАЕВНА

МОДИФИКАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПОЛЯРНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ ПРЕДЕЛЬНЫМИ АЛКОКСИСИЛАНАМИ

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени

доктора химических наук

КАЗАНЬ 2017

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс федерального государ¬ственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казан¬ский национальный исследовательский технологический университет»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор

Стоянов Олег Владиславович

Официальные оппоненты:

Берлин Александр Александрович,

доктор химических наук, академик РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук», научный руководитель

Киреев Вячеслав Васильевич,

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное обра¬зовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», и.о. заведующего кафедрой химической техно¬логии пластмасс

Малышева Галина Владленовна,

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное обра¬зовательное учреждение высшего образования «Московский государственный техни¬ческий университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский универ¬ситет)», профессор кафедры ракетно-космических композиционных материалов

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего об¬разования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»), г.Волгоград

+

Защита диссертации состоится «27» декабря 2017 г. В 10 часов на заседании диссер¬тационного совета Д 212.080.01 на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный иссле¬довательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского

национального исследовательского технологического университета и на сайте

http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=159275

Автореферат разослан « » 20 г.

Отзывы на автореферат просим высылать в 2-х экз. по адресу: г. Казань, ул. К.Маркса, д.68 и e-mail: upak@kstu.ru.

Ученый секретарь диссертационного совета, д-р хим. наук, профессор

Черезова Елена Николаевна

Актуальность проблемы и степень разработанности темы исследования. Модификация полиолефинов (ПО) непредельными органосиланами (силанольное структурирование) позволяет получать материалы с улучшенными эксплуатационны-ми характеристиками, обладающими хорошим внешним видом, износостойкостью, стойкостью к действию внешней среды. Традиционными методами силанольного структурирования ПО являются одно и двухстадийные процессы реакционного сме-шения, включающие прививку органосилана на ПО с последующей силанольной кон-денсацией. Основное применение данных материалов - производство теплостойких полиолефиновых труб и изоляции кабелей низкого и среднего напряжения. В настоя-щее время фирмы Union Carbide (США), Borealis (Швеция) и Mitsubishi (Япония) вы-пускают статистические сополимеры олефинов с непредельными органосиланами. Известно применение предельных органосиланов для модификации полимерных рас-творов по золь-гель технологии, а также в диффузионном режиме полипропилена па-рами органосиланов или вторичных ПО полисилоксанами в среде растворителя.

Возможность применения предельных алкоксисиланов различного типа для си-ланольной модификации полиолефинов, в частности, сополимеров этилена с поляр-ными сомономерами, в условиях интенсивного термомеханического воздействия ра-нее не рассматривалась. Результаты систематических исследований в литературе не представлены, за исключением несколько работ V.Bounor-Legarе´ с соавторами, опубликованных несколько позже. Между тем подобные материалы представляют несомненный интерес в качестве основы функциональных композиций адгезионного назначения, в частности, для многослойных полимерных труб.

Поэтому разработка научных основ силанольной модификации предельными ал-коксисиланами сополимеров этилена со сложными эфирами в условиях интенсивного термомеханического воздействия, характерного для промышленной переработки по-лиолефинов, формирования фазовой и надмолекулярной структуры модифицирован-ных этиленовых сополимеров является актуальной научной проблемой в области технологии и переработки полимеров и композитов.

Фундаментальная информация, необходимая для решения этой проблемы, ле¬жит, прежде всего, в области особенностей формирования фазовой структуры моди-фицированных полимерных систем, осложненной протеканием химических реакций. Для расплавов сополимеров этилена эта информация крайне ограничена, что затруд-няет прогнозирование поведения модификатора в условиях реакционного смешения, формирования структуры и свойств получаемого материала. Отсутствует информация о взаимодиффузии и взаиморастворимости компонентов, строении поверхностных слоев, адгезионной способности и т.д. Это осложняет интерпретацию эксперимен-тальных результатов физико-механических и адгезионных испытаний, оптимизацию условий формирования структуры полимерных материалов и композиций на их осно-ве.

3

Таким образом, целью настоящей работы является создание научных основ силанольной модификации сополимеров этилена со сложными эфирами переэтери-фикацией предельными алкоксисиланами различного типа в условиях интенсивного термомеханического воздействия для получения органо-неорганических материалов заданной фазовой структуры с регулируемой адгезионной и когезионной прочностью. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить химическое взаимодействие двойных и тройных сополимеров этилена и предельных алкоксисиланов, в том числе содержащими амино и глицидоксиг-руппы в условиях интенсивного термомеханического воздействия и сделать вы-вод о механизмах химических реакций;

- изучить процессы взаимодиффузии полимер-модификатор, формирования фазо-вой структуры модифицированных сополимеров, исследовать фазовое равнове-сие в системах и построить фазовые диаграммы;

- определить диффузионно-прочностные и адгезионных свойства и структурно-механические характеристики модифицированных сополимеров этилена, опти-мизировать их состав с целью создания полимерной основы адгезионных компо-зиций

- выявить связь между структурой, физико-механическими свойствами и адгези-онной способностью силанольно-модифицированных сополимеров этилена. Научная новизна диссертационной работы заключается в создании новых

научно-обоснованных решений в области технологии и переработки полимеров и композитов касающихся силанольной модификации сополимеров этилена со слож-ными эфирами переэтерификацией предельными алкоксисиланами в условиях интен-сивного термомеханического воздействия для получения материалов заданной фазо-вой и надмолекулярной структуры и свойств.

На базе исследования химического взаимодействия сополимеров этилена с ви-нилацетатом, сополимеров этилена с этил-, бутилакрилатом, сополимеров этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридам, сополимеров этилена с этил/бутилакрила-том и малеиновым ангидридом с тетраалкоксисиланом (этилсиликатом), γ-аминопропилтриэтоксисиланом, 3-(2-аминоэтиламин)пропил]триметоксисиланом и (3-глицидоксипропил)триметоксисиланом в условиях интенсивного термомеханиче-ского воздействия, приводящее к образованию сложных органо-неорганических ком-позитов подтвержден предположенный общий для всех исследованных сополимеров механизм модификации, заключающийся в переэтерификации сложноэфирных групп алкоксигруппами модификатора. Установлено, что в реакции переэтерификации участвует не более 30% винилацетатных, 20% этилакрилатных и 40% бутилакрилат-ных групп сополимеров. Для тройных сополимеров подтверждено взаимодействии ангидридного цикла с алкоксигруппами органосиланов, аминолиз звеньев малеино-вого ангидрида при модификации аминоорганосиланами, а также образование соот-

4

ветствующих привитых алкоксиацилоксисиланов при взаимодействии с глицидокси-алкокисиланом

В результате исследования взаимной растворимости сополимеров этилена с по-лярными сомономерами и различных алкоксисиланов, в условиях осложненных хи-мическим взаимодействием компонентов, трансляционной подвижности и фазовых равновесий в системах полимер-модификатор, установлено, что фазовые диаграммы систем полимер-модификатор из-за химического взаимодействия компонентов по формальным признакам относятся к классу «песочные часы».

Получены градиентные наноструктурированные органо-неорганические систе-мы, проявляющие эффект упрочнения и эластификации материала, заключающийся в повышении прочностных показателей модифицированных сополимеров в 1,5-2,5 раза сопровождающееся возрастанием относительного удлинения при разрыве в 1,9 -1,5 раза, обусловленный образованием в ходе силанольной модификации кремнийсодер-жащих частиц дисперсной фазы с размером от 50 до 200нм, локализованных в аморфной фазе полимера.

Впервые исследовано влияние алкосисиланов на поверхностно-энергетические и адгезионные характеристики модифицированных сополимеров этилена со сложными эфирами. Установлено, что на повышение адгезионной прочности контакта с высоко-энергетическими поверхностями сталь (алюминий, ПЭТФ) модифицированных сопо-лимеров оказывают положительное влияние такие факторы, как изменение кислотно-основного взаимодействия полимер-подложка и увеличение когезионной прочности материала адгезива.

Практическая ценность работы: Разработаны органо-неорганические матери¬алы с повышенной прочностью склеивания со сталью в 1,5-4, алюминием 2,5-12 раз по сравнению с немодифицированными сополимерами, что 2-6 раз превышает адге-зионную прочность полимер-алюминий в фольгированных термоизоляционных мате-риалах и 1,8-2,2 раза превышает требования, предъявляемые к стойкости к расслаива-нию клеевого соединения многослойной полимерной трубы, армированной алюмини-ем (согласно ГОСТ Р 53630-2009).

Полученные диаграммы фазового состояния имеют справочный характер и представляют интерес при решении практических задач в различных областях поли-мерного материаловедения, в частности при выборе рецептур полимерных компози-ций и определении температурно-концентрационных областей их переработки.

Автор выносит на защиту разработанные основы силанольной модификации сополимеров этилена со сложными эфирами переэтерификацией предельными ал-коксисиланами, схему взаимодействия предельных алкоксисиланов и двойных и тройных сополимеров этилена со сложными эфирами и малеиновым ангидридом в условиях интенсивного температурно-механического воздействия, основы формиро-вания фазовой и надмолекулярной структуры модифицированных этиленовых сопо-лимеров в условиях, осложненных протеканием химических реакций.

5

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задачи исследований, выбо¬ре объектов и методов исследований, непосредственном участии в проведении основ¬ных экспериментов, систематизации и интерпретации результатов, формулировании научных выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы. При участии автора были защищены две кандидатские диссертации: Петуховой О.Г. (2005г.), Темниковой Н.Е. (2013г.).

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов подтверждает¬ся использованием апробированных методик и современного оборудования, обеспе-чивающего высокий уровень точности измерений. Обработка результатов экспери-ментов проведена с помощью современных информационных средств и программ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Седь-мой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), Международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISСНЕМ 2015 (Санкт-Петербург, 2015), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2014), Международной научной школе «New materials and poly-mers processing technologies» (Ялова - Казань, 2012); Международной научной школе «Актуальные проблемы физико-химии полимеров и композиционных материалов» (Лихай - Казань, 2012), VI Всероссийской научной конференции с международным участием «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2016), Все-российских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик 2000-2011гг.), «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтерна-тивные технологии. Применение. Экология» (Энгельс, 2001), «Проблемы реологии полимерных и биомедицинских систем» (Саратов, 2001), конференции «Кирпични-ковские чтения» (Казань, 2001), и ряде других конференций и семинарах, состояв-шихся в Казани, Чебоксарах, Саратове, Нижнекамске в 1998-2016 гг.

Публикации: по материалам диссертации опубликованы 89 работ, в том числе, 35 статей в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссерта-ций. Важнейшие из них перечислены в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключе¬ния и списка литературы (390 ссылок). Работа изложена на 219 стр., содержит 116 ри-сунков и 10 таблиц.

Автор выражает искреннюю признательность руководителю Лаборатории струк-турно-морфологических исследований ФГБУН «ИФХЭ РАН», доктору химических наук, профессору Чалых Анатолию Евгеньевичу и ведущему научному сотруднику той же лаборатории, доктору химических наук Герасимову Владимиру Константино-вичу за консультирование и многочисленные полезные советы при проведении ис-следования взаимодиффузии и фазового равновесия в системах «полимер - модифи-катор».

6

Методы и методология исследования Основные объекты исследования: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 153130-03 (ГОСТ 16337-77); сополимеры этилена с винилацетатом марок СЭВА 11104-030 (СЭВА-111, 7% ВА), СЭВА 11306-075 (СЭВА-113, 14% ВА), СЭВА 11507-070 (СЭВА-115, 22% ВА), СЭВА11607-040 (СЭВА116, 20,5% ВА), СЭВА11708-040 (СЭВА117, 26,5% ВА), СЭВА 11808-1750 (СЭВА-118, 29% ВА) производства ОАО «Сэвилен» (ТУ 6-05-1636-97); сополимеры этилена с винилацетатом Evatane марок 20-20 (СЭВА-20, 20% ВА), 28-05 (СЭВА-27, 27% ВА); тройные сополимеры этилена с малеиновым ангидридом (1,5%) марок Orevac 93-07 (СЭВАМА-13, 13% ВА) и 93-05 (СЭВАМА-26, 26% ВА); сополимер этилена и бутилакрилата марки Lotryl 35 ВА 320 (СЭБА, 35% БА); сополимер этилена с этилакрилатом (СЭЭА, 18% ЭА) CAS № 9010-86-0 (Sigma Aldrich), сополимер этилена с этилакрилатом и малеиновым ангидридом Lo-tader 6200 (СЭЭАМА, 2,8% МА, 6,5% ЭА), сополимер этилена с бутилакрилатом и мале-иновым ангидридом Lotader 4210 (СЭБАМА, 3,6% МА, 6,5% БА). В качестве основных модификаторов использованы предельные силаны: этилсиликат ЭТС-32 (смесь тетра-этоксисилана (ТЭОС) и его димера), аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), [3-(2-аминоэтиламин)пропил]триметокси-силан (ДАС), (3-глицидоксипропил)триметокси-силан (ГС); а также полидиметилсилоксан ПДМС-10.

Модификацию сополимеров осуществляли в расплаве на лабораторных вальцах и лабораторном смесители фирмы «Brabender» при температуре 80-140°С. Модифи-катор в количестве 0,2-10% масс вводили через 2 мин после начала смешения (после плавления сополимера) в течении 1 мин. Общее время реакционного смешения 10 мин. Образцы для испытаний получали горячим прессованием. В работе использова-ны следующие методы: золь-гель анализ экстракцией в аппарате Сокслета, диффузи-онно-сорбционных характеристик по набуханию в растворителях, характеристиче-ской вязкости и показателя текучести расплава, титрования функциональных групп; проведены физико-механические и адгезионные испытания, дифференциально-сканирующая калориметрия, дифференциально-термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия, рефрактометрия, ИК-спектроскопия и ИК-спектроскопия НПВО, элементный анализ. Взаимодиффузию в системах «полимер-модификатор» исследовали методом оптического клина на интерферометре ОДА-3.

Химическое взаимодействие «сополимеры этилена – предельные

алкоксисиланы»

Известно, что алкоксисиланы достаточно легко вступают во взаимодействие с карбоновыми кислотами и их ангидридами с образованием соответствующих слож-ных эфиров, взаимодействие алкокисиланов со сложными эфирами протекает по ме-ханизму переэтерификации с образованием новых алкоксисиланов и сложных эфи-ров. Основываясь на теоретических представлениях органической химии и химии кремнийорганических соединений, учитывая особенности полимеров как реакцион-

7

ных сред, реакции низкомолекулярных веществ с некоторыми ограничениями могут быть перенесены на полимерные системы.

Нами была выдвинута гипотеза о возможности химического взаимодействия со-полимеров этилена, имеющих в своем составе сложноэфирные (ацетатные, акрилат-ные) группы с алкосисиланами по механизму переэтерификации с образованием при-витых сополимеров, а также возможным образованием силоксановых мостиков меж¬ду макромолекулами.

Для идентификации химических превращений были проанализированы ИК-спектры предварительно отмытых и переосажденных сополимеров модифицирован-ных алкоксисиланами.

Ожидаемое протекании реакции переэтерификации было подтверждено обнаруженным расщеплением характеристической полосы 1240 см-1, соответствующей валентным коле¬баниям С-О связи в винилацетатных группах (рис.1), обусловленное замещением аце¬тильного фрагмента сополимера на остаток кремнийорганического модификатора.

Колебания связей С-O находятся в сильном взаимодействии с колебаниями связей С-С из-за незначительного различия силовых коэффициентов и близости масс атомов, образую¬щих связь. Поэтому контур полос С-О характеризуется наличием сателлитов, обусловленных поворотной изомерией относительно σ-связей. Наблюдаемое смещение характеристической полосы валентных колебаний связи С-О в сторону более высоких частот при замещении аце¬татного фрагмента на кремнийорганический обусловлено напряженностью связи за счет сте-рических взаимодействий объемных замещающих групп.

Рис.1 - Компьютерное разложение ИК-спектров в области валентных колебаний С-О связи в сложноэфирных группах СЭВА-14 исходного (а) и модифицированного этилсиликатом (б) 2 – 1238, 3 – 1216, 4 – 1263, 5 – 1250 см-1

Анализ ИК-спектров модифицированных СЭЭА (СЭБА) затруднен, поскольку спектры акрилатных сополимеров как модифицированных, так и исходных, анало-гичны, поскольку характеристические полосы, относящиеся к С-О связи в сложно-эфирных группах и связи Si-O в кремнийорганических соединениях находятся в одной области, так называемой области «отпечатков пальцев» - 1000-1100 см-1. О

8

протекании химической реакции между СЭЭА (СЭБА) и кремнийорганическим модификатором судили по изменению интенсивности и расщеплению характери-стической полосы валентных колебаний С=O групп в области 1740 см-1 (рис.2), а также по изменению интенсивности полосы 1070 см-1, относящейся к валентным колебаниям связей Si-O.

Рис.2 - Компьютерное разложение ИК-спектров исходного СЭЭА (а) и СЭЭА, модифици-рованного ЭТС (б) в области валентных колебаний связи С=O групп. Наблюдаемая (инте-гральная) полоса поглощения 1736 см-1 (1); индивидуальные компоненты спектра: 1733 см-1 (2), 1738 см-1 (3), 1721 см-1 (4), 1744 см-1 (5), 1728 см-1 (6)

Анализ положения характеристических полос, изменения их интенсивностей и появле¬ние новых полос показал, что в процессе модификации для всех двойных сополимеров эти¬лена с винилацетатом или бутил- (либо этил-) акрилатом происходит взаимодействие между этокси- (либо метокси-) группами алкоксисиланов и сложноэфирными звеньями сополиме¬ров этилена (либо карбокси- и гидрокигруппами, образовавшимися при окислении полимера в процессе реакционного смешения).

Было предположено, что в результате переэтерификации сложноэфирных звень-ев сополимера произойдет прививка алкоксисиланов к макромолекулам, возможность образования силоксановых разветвлений и сшитых структур не рассматривалась. Од-нако расчет, проведенный по методике, предложенной Тарутиной с соавт., показал, что максимальное количество винилацетатных групп СЭВА, вступивших в реакцию переэтерификации с алкоксигруппами ЭТС не превышает 30-35% от количества ВА-групп в исходном сополимере. Кроме того, на спектрах полимеров, модифицированных алкоксисиланами, помимо полос, относящиеся к валентным и деформационым колебаниям связей Si-O, Si-O-Si, Si-O-C (1110-1180 см-1, 1020-1090 см-1), в том числе полосы, отно¬сящиеся к колебаниям связи Si-O в открытой силоксановой цепи (780-830 см-1) и в сшитых структурах (400-500 см-1), что свидетельствует об образовании таких структур в матрице модифицированного алкоксисиланами сополимера.

Аналогичный расчет, проведенный для сополимеров этилена с акрилатами (рис.3), показал, что в химическом взаимодействии участвует до 20% акрилатных звеньев СЭЭА и до 40% звеньев СЭБА. Это связано с большей реакционной способностью бутокси-групп, обусловленной большим смещением электронных плотностей по длине бутиль-ного радикала по сравнению с таковой для этильного и, соответственно, меньшей

9

прочностью С-О связи бутоксигруппы. Химическое взаимодействие между акрилатными сополимерами и модификатором протекает аналогично взаимодействию между СЭВА и ЭТС.

Рис.3 - Изменение приведенных оптических плотностей полос поглощения валентных коле¬баний С=О групп в СЭБА (а); относительных приведенных оптических плотностей и долей переэтерифицированных звеньев (б): а - 1738 см-1 (1), 1733 см-1 (2), 1728 см-1 (3), 1744 см-1 (4), 1721 см-1 (5); б - 1738 см-1 (1), 1733 см-1 (2), доля прореагировавших звеньев акрилатного сомономера (3)

По результатам проведенных исследований нами предложены следующие ос-новные схемы химических реакций, протекающих между двойными сополимерами этилена и предельными алкоксисиланами различной природы при их совместной пе-реработке в области высоких температур. В качестве примера приведем схемы взаи-модействия тетраэтоксисилан – сополимер этилена с винилацетатом:

Во-первых, это реакция взаимодействия алкоксисилана со сложноэфирным фрагментом сополимера (1) или с гидроксигруппой (2, 3), образовавшейся при тер-

момеханодеструкции исходного полимера, в результате которой происходит привив-ка силоксанового звена к макромолекуле.

10

Вторая стадия связана с ростом степени полимеризации боковой силоксановой группировки (4).

(4)

Возможны реакции межцепного (5) и внутрицепного (6) взаимодействий, кото-рые, вероятно, могут приводить к образованию фрагментов сеток и «циклов», реакция поликонденсации (7) растворенных молекул ТЭОС и последующая прививка (8) об-разовавшихся олигоалкоксисилоксанов к макромолекулам сополимеров.

—(CH2—CH2)x(CH2—CH)y + (CH2 CH)y—(CH2 CH2)x ►

(5)

O O

Si(OC2H5)3

(H5C2O)3Si

(CH2—CH2)x(CH2—CH)y

(CH2CH)y (CH2 CH2)x

C2H5OC2H5

O

O

Si(OC2H5)2 O (H5C2O)2Si

(CH2—CH2)x(CH2—CH)y + \_ (CH2CH2)x—(CH2—CH)y

O O

Si(OC2H5)3 (H5C2O)3Si

(6)

C2H5OC2H5

(CH2 CH2)x (CH2 CH)y (CH2 CH2)x (CH2 CH)y

OO

Si (OC2H5)2 O (H5C2O)2Si

ІН2(ОС2Н5)а (CH2—CH2)x(CH2— CH)y + (H5C2O)3Si O-FSi (OC2H5)2-OІ— Si(OC2H5)3

I — —

O

(7)

H3CC =O

(8)

\*• —(CH2—CH2)x(CH2— CH)y

CH3 CO

O OC2H5

(H5C2O)2SiO Si (OC2H5)2 O Si(OC2H5)3

n

Анализ влияния условий проведения модификации на возможность химического взаимодействия СЭВА с ТЭОС показал, что процесс модификации в отсутствии ката-лизаторов протекает только в условиях реакционного смешения в расплаве. При про-ведении процесса в среде толуола при температуре кипения данного растворителя прививки ТЭОС на макромолекулу полимера не происходит, поскольку при разделе-нии реакционной смеси этилацетат не обнаружен, а спектр выделенного сополимера

11

полностью совпадает со спектром исходного СЭВА. ИК-спектры сополимеров, мо-дифицированных в закрытом лабораторном смесителе фирмы «Brabender» полностью совпадают со спектрами образцов, модифицированных на вальцах.

Проведенные позднее V.Bounor-Legaré с соавторами модельные реакции пере-этерификации этилгептоноата тетраметоксисиланом (ТМОС) и ТЭОС, подтвердили, что в процессе реакции возможно образование моно-, ди-, три- и тетразамещенных производных алкоксисилана. Ими было показано, что при модификации сополимера этилена с винилацетатом тетрапропоксисиланом максимальный выход пропоксиаце-тата вне зависимости соотношения винилцетатных и пропоксигрупп совпадает с тео-ретическим, рассчитанным для взаимодействия одной молекулы модификатора с двумя группами винилацетата, что свидетельствует о пространственной затрудненно-сти протекания переэтерификации в расплаве полимера

При модификации сополимеров этилен/сложный эфир/малеиновый ангидрид в условиях интенсивного термомеханического воздействия в присутствии влаги и кис-лорода воздуха в тройных сополимерах за счет раскрытия ангидридного цикла до-полнительно имеют место реакции взаимодействия алкоксигрупп модификатора как с ангидридным циклом сополимера, так и с образовавшимися карбоксигруппами с об-разованием соответствующих привитых алкоксиацилоксисиланов.

Спектральный анализ сополимеров, модифицированных аминоалкоксисиланом, показал, что взаимодействие между двойными сополимерами (СЭВА, СЭЭА, СЭБА) и аминосиланом протекает аналогично взаимодействию сополимеров с тетраэтокиси-ланом с участием алкоксигрупп модификатора. Не обнаружено участия аминогрупп модификатора в химической реакции. Согласно расчетам по данным ИК-спектроскопии при введении в сополимер 10% мас. модификатора в реакцию с ДАС вступает до 20%, с АГМ-9 до 15% ВА групп исходного СЭВА27.

Анализ спектров модифицированных аминоалкоксисиланами тройных сополи-меров этилен/сложный эфир/малеиновый ангидрид позволяет сделать вывод о том, что, помимо реакции переэтерификации, в данной системе протекают реакции амино-лиза ангидридных звеньев сополимера с образованием малеинимида (9), так как в спектрах появляется полоса 1690см-1, относящаяся к колебаниям связи С-N в имидной группировке, и существенно ниже (по сравнению с двойными сополимерами) интен-сивность характеристической полосы колебаний первичных аминогрупп 1580 см-1, что подтверждает взаимодействие аминогрупп модификатора с ангидридной группой.

Вода, являющая побочным продуктом в данных реакциях, удаляется из зоны ре-акции, так как взаимодействие происходит при температуре выше 100°С. Остаточная влага, гидролизуя алкоксигруппы модификатора, вероятно, провоцирует протекание реакции силанольной конденсации. Это, на наш взгляд, способствует росту силокса-новой цепи и частичному структурированию материала, за счет взаимодействия меж-ду собой алкоксигрупп привившегося модификатора.

12

H5C2O

Si

+ H5C2O

H5C2O

CH)m CO

(a)

H2O

OC2H5

R (CH CH)m OC CO OH OH

R (CH

I

O=C

O

Si

H5C2O C2H5O

(CH2)3—NH2

R

O=Cv

R (CH CH)m + H2O OC CO OH NH

(CH2)3 C2H5O Si OC2H5 OC2H5

150-1600C

CH)m

+ H2O

CO

N

(9)

(CH2)3 NH2

(CH2)3 (б)

C2H5O Si OC2H5 OC2H5

где R – полимерная цепь сополимера.

В условиях избытка амина при аминолизе низкомолекулярных карбоновых кис-лот первичными аминогруппами возможно образование и аммониевых солей. Хотя для пространственно затрудненных кислот и аминов с разветвленными органически¬ми радикалами процесс солеобразования и затруднен из-за имеющихся в модифици-рованном СЭВАМА карбоксильных и аминогрупп, возможно образование внутри- и межмолекулярных аммониевых солей, находящихся в динамическом равновесии (10).

CH)m

I

C=O O

I

Si

(CH

I

C

R (CH CH)m

CO

O

O

O

OC OH

^

NH3 (CH2)3

OC2H5

C2H5O

Si

OC2H5

C2H5O

(CH2)3

NH®

0

(10)

O

O

R

C

(CH CH)m CO

O C2H5O Si OC2H5

(CH2)3 NH

13

По расчетам в реакции с ДАС участвует до 16% ВА групп СЭВАМА26 и до 6% -при взаимодействии с АГМ, участие звеньев малеинового ангидрида - 100%.

Химическое взаимодействие сополимеров этилена с (3-глицидоксипропил)-триметоксисиланом протекает аналогично таковому с тетраалкоксисиланами . Допол-нительными являются реакции полимераналогичных превращений с участием глици-доксигруппы данного модификатора с функциональными группами сополимера, об-разующимися при окислении (11, 12а), что подтверждается отсутствием полосы 910 см-1 в спектрах модифицированных как двойных, так и тройных сополимеров.

Для тройных сополимеров дополнительно (13, 14):

(11)

(12)

(13)

(14)

14

В реакции с алкоксигруппами модификатора участвует 5% ВА групп СЭВА20 (по расчету может вступать 15% ВА) групп и 31% ( теоретически до 33%) ВА групп СЭВАМА26. Это различие обусловлено каталитическим действием групп дикарбоно-вой кислоты, образующихся при раскрытии ангидридного цикла СЭВАМА.

Таким образом, исследования химического взаимодействия двойных и тройных сополимеров этилена подтвердили выдвинутую гипотезу о механизме химической модификации сополимеров этилена со винилацетатом или этил(бутил)акрилатом ал-сисисиланами, выявить общие закономерности процесса, заключающиеся в протека-нии конкурирующих процессов прививки модификаторов по реакции переэтерифика-ции сложноэфирных групп сополимеров и алкоксигрупп предельных алкоксисиланов, роста силоксановой цепи и образования некоторого количества силоксановых сшивок макромолекул, в качестве побочных реакций следует отметить реакции взаимодей-ствия продуктов окисления полимеров (гидрокси- и карбоксигрупп) с функциональ-ными группами (алкоси-, амино или глицидокси-) использованных предельных ал-коксисиланов.

При модификации тройных сополимеров, содержащих в своем составе помимо сложноэфирных групп, звенья малеинового ангидрида наравне с реакциями, харак-терными для двойных сополимеров, за счет раскрытия ангидридного цикла дополни-тельно имеют место реакции взаимодействия алкоксигрупп модификатора с ангид-ридным циклом сополимера, аминолиза звеньев малеинового ангидрида с образова-ния соответствующего малеимида, а также образования соответствующих привитых алкоксиацилоксисиланов при взаимодействии с глицидоксисиланом.

Диаграммы фазового состояния СЭВА – ЭТС

Взаимодействие предельных алкоксисиланов с этиленовыми сополимерами на всех стадиях процесса получения определяет формирование их фазовой и надмолеку-лярной структуры. Последние, в свою очередь, определяют свойства материала. По-этому следующий этап работы посвящен изучению процессов формирования фазовой и надмолекулярной структуры исследуемых систем.

Кроме того использование походов, применяемых в физической химии высоко-молекулярных соединений, способно дать дополнительную независимую информа-цию о взаимодействиях в системах полимер-модификатор.

Как известно, при взаимодействии полимеров с модификатором в области их непосредственного контакта возникают переходные зоны, в пределах которых струк-тура, состав и свойства непрерывно изменяются при переходе от одной фазы к дру¬гой. Для большинства исследуемых систем наблюдается картина, характерная для ча-стично совместимых смесей с преимущественным растворением алкоксисиланов в расплаве сополимеров.

На интерферограммах (рис.4) четко выражена фазовая граница (III), область диффузионного растворения модификаторов в расплаве сополимера (IV) и фазы чи-

15

стого сополимера (I) и модификатора (II). С понижением температуры вблизи меж-фазной границы наблюдается область помутнения с выделением частиц дисперсной фазы силоксана в расплаве сополимера (V). Отметим, что для полидиметилсилоксана в режиме повышения и понижения температуры эта область (V) появляется и исчеза¬ет, что говорит об обратимости фазовых превращений, происходящих в системе.

б д

в

е

Рис. 4 - Интерферограммы зон взаимодиффузии в системе СЭВА-7-ПДМС (а, б, в) и системе

СЭВА-7-ЭТС (г, д, е). При температурах: (а) 120; (б) 140; (в) 80 (охлаждение); (г) 120; (д)

140; (е) 80 (охлаждение). I-фаза СЭВА-7, II-фаза ПДМС (а-в); II-фаза ЭТС (г-д); III-фазовая

граница; IV- зона диффузии; V-область фазового распада.

Иначе ведет себя система сополимер этилена с винилацетатом - этилсиликат. Установлено, что для низких температур (< 120 °С) фазовые изменения обратимы и воспроизводятся в циклах нагревание – охлаждение. При Т > 120 °С С и длительных временах наблюдения в системе происходят необратимые изменения, которые прояв-ляются в невоспроизводимости фазового поведения расслоившейся системы в режиме нагревания – охлаждения. Этот факт свидетельствует о необратимых химических из-менениях компонентов.

Температурные зависимости растворимости ЭТС в исходных и модифициро-ванных СЭВА были определены в диффузионных экспериментах при непосредствен-ном приведении в контакт СЭВА и ЭТС и при сопряжении (СЭВА+ЭТС) и ЭТС. Для сравнения также получены диаграммы фазового состояния систем СЭВА ПДМС. До-полнительную информацию о взаимодействии компонентов между собой в процессе их диффузионного смешения мы получали, исследуя кинетику движения изоконцен-трационных плоскостей при различных температурах (рис.5).

16

Рис. 5 - Кинетика движения фронта ПДМС (а) и ЭТС (б) в матрицу СЭВА-30 при темпе-ратуре 130 оС (в).

По характеру изменения скорости движения фронта диффузии модификатора в матрицу полимера можно однозначно судить о процессах, сопровождающих процесс диффузии. Можно видеть, что для инертного диффузанта (модификатора) наблюдает-ся во всем интервале температур и времен линейная зависимость. Для ЭТС линей-ность сохраняется только в области низких температур, где процесс смешения имеет чисто диффузионный механизм. С повышением температуры, как правило, наблюда-ется замедление движения фронта диффузанта, а в некоторых случаях его полная остановка. По отклонению кинетической кривой от линейной зависимости нами были определены эффективные индукционные периоды. Сравнение энергетических харак-теристик 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 собствен-но химическая реакция. Это хорошо согласуется с характером изменения концентра-ций в диффузионных зонах.

Рассмотрение диффузионных зон взаимодействующих сополимеров и модифи-каторов позволяют получить не только концентрационные профили, но и фазовые диаграммы (рис.6) изучаемых систем путем количественной обработки интерферен-ционных картин при различных температурах

Можно видеть, что в химически инертной системе в пределах погрешности ис-пользованного 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 бино-дальная кривая, отвечающая растворимости ПДМС в СЭВА расположена в области от 3 до 10 об. %. С повышением температуры растворимость ПДМС возрастает, что сви-детельствует о тенденции системы к ВКТР.

17

Рис. 6 - Диаграммы фазового состояния систем СЭВА-20 - ЭТС (а) и СЭВА-20 - ПДМС (б).

Для систем ЭТС-СЭВА правая ветвь бинодали также находится в области пре-дельно 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 вза-имодействие. Это позволяет нам рассматривать бинодальную кривую как характери-стику двух различных состояний системы. Нижнюю часть, аналогичную системам СЭВА - ПДМС, можно отнести только к фазовому равновесию без химической реак-ции компонентов, а высокотемпературную часть - фазовому равновесию, осложнен-ному химической реакцией. Такой характер поведения бинодальных кривых сохраня-ется для всех сополимеров.

Если ограничиться только низкотемпературной ветвью, не осложненной хими-ческими взаимодействиями, то можно утверждать, что и для этих смесей характерны диаграммы с ВКТР. Об это также свидетельствуют и температурные зависимости парных параметров взаимодействия, рассчитанные по уравнению, предполагающему, что правая ветвь бинодали располагается на оси (ср2 =1)

Используя разработанную методику прогнозирования положения ВКТР по тем-пературным зависимостям парных параметров взаимодействия, были рассчитаны значения критических температур для различных систем СЭВА - алкоксисилан в предположении отсутствия химической реакции. Показано, что для большинства из них ВКТР изменяется в пределах от 190 до 340 ОС. Минимальное значение ВКТР наблюдается для сополимеров, обогащенных звеньями винилацетата. В качестве примера на рис 7 показана рассчитанная по температурной зависимости парного параметра взаимодействия бинодальная кривая фазовой диаграммы в системе СЭВА-30 - ЭТС. Можно видеть, что в полном соответствии с традиционными диа¬граммами она асимметрична, критическая концентрация смещена в область разбав¬ленных растворов полимера, низкотемпературный участок экспериментальной бино¬дали совпадает с расчетными значениями.

18

Отклонение экспериментально найденной бинодали в области высоких температур, что как показано выше, связано с протекающими химическими реакциями между компонентами смеси. В рамках рассмотренного выше меха-низма химических реакций можно выделить два состояния системы. Во-первых, это увели чение молекулярной массы СЭВА за счет об-разования и роста боковых фрагментов ал-коксисилана. Во-вторых, образование олиго-мерных и полимерных молекул полисилоксана в матрице СЭВА.

Рис. 7 - Экспериментальная (1) и рас-четная (2) бинодальные кривые систе-мы СЭВА-30 - ЭТС

Для выявления вкладов первого и второго процессов на изменение положения бинодаль-ной кривой были проведены расчеты погра¬ничных кривых в рамках теории Флори-Хаггинса, используя парные параметры, определенные из экспериментальных данных. На рис. 8 показаны концентрационные зависимости свободной энергии смешения модельной системы при различных степе¬нях полимеризации компонентов. Рис. 8а демонстрирует влияние изменения молеку¬лярной массы СЭВА при ее модификации, а рис. 8б – изменение молекулярной массы тетраэтоксисилана при его поликонденсации.

Рис. 8 - Концентрационная зависимость свободной энергии смешения бинарной системы при различных степенях полимеризации. а – r2 = 1, r1 = 10 (1), 100 (2) и 10000 (3). б – r1 = 100, r2 = 1 (1), 1,5 (2), 2 (3). Стрелками обозначены бинодальные концентрации

Видно, что в первом случае изменения положения бинодальной точки при изме-нении степени полимеризации на три десятичных порядка приводит к уменьшению растворимости всего на 3 %. Во втором случае эффект принципиально иной – уже об-разование димера смещает точку на бинодальной кривой на 11 %. Поскольку, как следует из фазовых диаграмм, изменения растворимости в высокотемпературной об-ласти достигают 5 – 15 % можно утверждать, что это связано, главным образом, с ро-стом молекулярной массы олигосилоксана.

19

О 10 20 ЗО 40

Объемные проценты ЭТС

Рис.9 - 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). О - экспериментальные значения

Прямым доказательством этого эффекта является выполненный нами расчет по-ложения бинодальных кривых на температурно-концентрационном поле диаграмм фазового состояния для различных степеней полимеризации ЭТС.

В качестве примера на рис.9 приведены рассчитанные бинодальные кривые для этоксисилана различной степени полимеризации и экспериментально найденные зна-чения 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.

Следствием термодинамического ана-лиза пограничных кривых являются рассчи-танные эффективные значения степеней по-лимеризации ЭТС для различных темпера-тур и сополимеров. Видно (рис.10), что в области низких температур все сополимеры ведут себя однотипно, а их степень полиме-ризации близка к единице. В области высо-ких температур наблюдается рост эффек-тивных степеней полимеризации тем боль-ший, чем больше ВА-групп в составе сопо-

Рис.10 - Температурная зависимость эф- лимера. Можно предположить, что в сопо-

фек тивной сте пени полимер изаци и Э ТС

^гСг. л-7 /14 лимерах с большим содержанием ВА-групп для различ ных сопо лимеров: СЭВА/ (1),

СЭВА14 (2), СЭВА-21 (3) и СЭВА31 (4). доля выделяющегося низкомолекулярного продукта (этилацетата) в процессе модификации СЭВА ЭТС выше. Это приводит к увеличению брутто скорости поликонденсации тетраэтоксисилана. Это полностью согласуется с данными работы V.Bounor-Legaré с соавторами. Таким образом анализ

20

фазовых диаграмм, кинетические исследования диффузии алкоксисиланов в матрицу сополимеров этилена являются независимым подтверждением химического взаимо-действия в системе полимер-модификатор.

Свойства модифицированных сополимеров Структурирование полимера, в особенности не сопровождающееся образовани¬ем новых ковалентных связей между макромолекулами, отличными от связей в ос¬новной цепи или боковых разветвлениях практически невозможно идентифицировать спектральными методами. Поэтому о наличии сшитых структур, образовавшихся в результате химического взаимодействия между полимером и модификатором, можно судить по изменению их растворимости, текучести растворов и расплавов полимеров.

Рис.11 - Концентрационные зависимости растворимости и ПТР для систем СЭВА-14 (а) и СЭВА-31 – ЭТС (б)

ЭТС

На рис. 11 приведены данные по текучести расплавов смесей СЭВА-ЭТС, изме-ренной при температуре 190 °С и для сравнения там же представлены пограничные кривые диаграмм фазовых состояний, экстраполированные в область температур определения показателя текучести расплава (ПТР). Можно видеть, что с увеличением содержания ЭТС в смеси их текучесть изменяется по кривым с минимумом, положе-ние которого совпадает с точкой бинодальной кривой, характеризующей переход расплава от гомогенного к гетерогенному состоянию. Дальнейшее увеличение содер-жания ЭТС сопровождается повышением текучести расплава. Поскольку этот эффект воспроизводится на всех системах, можно утверждать, что это общее явление и оно требует отдельного рассмотрения.

Принято считать, что при переходе растворов полимеров через бинодальную концентрацию их вязкость аномально уменьшается. Однако для смесей полимеров этот эффект менее выражен. Образование сшитых структур в смесях полимеров и олигомеров, как правило, приводит к резкому увеличение вязкости (ПТР). В смесях полимеров с широким ММР компонентов эффекты аномалии вязкости оказываются

21

завуалированными неоднородным слоевым распределением компонентов по сечению капилляров.

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

Дальнейшие молекулярно-химические изменения в системе, связанные с образо-ванием ди-, три- и тетрамеров тетраэтоксисилана, а затем и формирование фазовых частиц, приводит, вероятно, к расслаиванию системы при ее течении через капилляр, что и проявляется в изменении показателя текучести. Таким образом, снижение ПТР, увеличение вязкости модифицированного сополимера позволяет сделать заключение об образовании преимущественно привитых разветвленных структур, удлиняющих макромолекулы, и отсутствии химической сетки. Модификация акрилатных сополи-

меров, а также ацетатных и акрилатных сополимеров этилена, имеющих в своем со-ставе звенья малеинового ангидрида, приводит к аналогичным результатам.

Рис.12 - Зависимость характеристической вязкости и ПТР модифицированных сополимеров от концентрации модификатора

При введении в двойные сополимеры этилена аминосодержащих кремнийорга-нических модификаторов (рис. 12) наблюдается увеличение характеристической вяз-кости полимеров (более чем в 2 раза), а также резкое (почти в 10 раз) снижение теку-чести расплава. При этом модифицированные сополимеры практически полностью растворяются при экстракции в аппарате Сокслета в течение 8 часов (Гф ≈ 4 %) не за-висимо от концентрации вводимой добавки.

Наличие в СЭВАМА и СЭБАМА помимо сложноэфирных группировок звеньев малеинового ангидрида обуславливает бóльшую реакционную способность полиме-ров в реакциях с аминоалкоксисиланами (возможна реакция как с алкокси-, так и с аминогруппами). Модификация тройных сополимеров аминосиланами ожидаемо приводит к потере текучести расплава и наблюдается существенное увеличение доли нерастворимой фракции (СЭВАМА Гф > 50 %, СЭБАМА > 80), что подтверждает преимущественное образовани сшитых структур (рис.13).

22

Рис.13 - Зависимость растворимости (а) и ПТР (б) (190°C – 5кг) СЭВАМА13 в хлоро¬форме от концентрации модификатора: 1 – АГМ-9; 2 – ДАС

Экстракция кипящим хлороформом сополимеров, модифицированных глици-доксисиланом, показала, что все исследованные образцы полностью растворимы, что свидетельствует об отсутствии химической сетки в полимере. Наблюдается снижение текучести расплава модифицированных сополимеров (на 30%) и возрастание харак-теристической вязкости (в 1,3-1,5 раза), что свидетельствует о преимущественном об-разовании, привитых структур. Модификация сополимеров этилена с акрилатами амино- и глицидоксисиланами приводит к аналогичным результатам.

Было предположено, что термодинамическая несовместимость кремнийоргани-ческих соединений и полиолефинов приводит к микрофазовому расслоению, образо-ванию нано- и микрогетерогенных структур и обогащению приповерхностных слоев модифицированного материала полиалкоксисиланом.

Рис.14 - Микрофотографии модифицированных сополимеров

Структурно-морфологические исследования методом просвечивающей элек-тронной микроскопии показали, что все исследованные композиции микрогетероген-ны (рис14). Для всех образцов четко идентифицируются сферические частицы, раз¬мер которых изменяется в интервале от 50 до 200 нм. Судя по тому, что частицы вы-

23

ступают 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. При этом на микрофотографиях сополимеров, содержащих наименьшее количество винилацетата видны агломераты сферических объектов и волокна диаметром до 50 нм и длиной до 1 мкм.

Как видно из гистограмм (рис.15), характер распределения частиц дисперсной фазы по размерам достаточно разнообразен. Однако с увеличением доли винилаце-татных звеньев в сополимерах и содержания модификатора, наблюдается некоторое уменьшение среднего размера частиц дисперсной фазы. Также с ростом количества сложноэфирных групп в сэвилене возрастает полидисперсность фазы, обогащенной силанами. Таким образом модификация сополимеров этилена предельными алкокси-силанами позволяет получать наноструктурированные системы с размером частиц дисперсной фазы от 50 до 200нм, что положительно сказывается на эксплуатацион-

ных показателях материала.

Рис.15 - Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы по размерам, полученная обра¬боткой микрофотографий: СЭВА-111 (а, г), СЭВА-113 (б, д) и СЭВА-117 (в, е), модифициро¬ванные 1 (а, б, в) и 7% (г, д, е) ЭТС.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о гетерогенном характере конечного продукта и подтверждают практически одновременное протекание трех процессов. Первый процесс - переэтерификация сложноэфирных групп сополимеров и присоединение молекул модификатора в качестве боковых групп сополимера. Вто-рой процесс связан с образованием меж- и внутримолекулярных структур, образован-ных привитыми молекулами добавки и линейными молекулами сополимеров. О про-

24

текании этих реакций наиболее ярко свидетельствуют данные по торможению фрон-тов диффузии. Третий процесс – это поликонденсация растворенных в полимерной матрице молекул модификаторов и потеря растворимости олигомерных частично сшитых молекул силоксана. Завершающей стадией этого процесса является образова-ние фазовых частиц силоксана в полимерной матрице, что неизбежно сказывается на комплексе свойств модифицированных сополимеров.

Cтруктура образующихся в ходе силанольной модификации СЭВА и СЭВАМА получаемых дисперсных частиц нам представляется как наночастицы кремнезема, привитые к полимерной матрице:

Аналогичные наноструктуры были получены С.С.Иванчевым с соавторами при изучении процесса гидролиза различных алкокисиланов, сорбированных гранулиро-ванным полимером при температуре 100-120°С из паровой фазы.

Рис.16 - Зависимость относительной оптической плотности полосы 830 см-1 в спектрах НПВО (1) и ИК-спектрах (2) в СЭВА27 (а) и СЭВАМА 26 (б) от содержания ЭТС

Поскольку полисилоксаны и полиолефины термодинамически несовместимы, имеют различную сегментальную подвижность и большие различия в свободной по-верхностной энергии, при формировании образцов возможна миграция привитых си-локсановых фрагментов в приповерхностные слои материала. Анализ спектров (рис.16), полученных методом НПВО (поверхностный слой) и просвечивающей ИК-спектроскопии (интегральные данные) подтверждает, что поверхностные слои моди-фицированных сополимеров обогащены силоксановой фазой. Анализ спектров, полу-ченных методом НПВО (поверхностный слой) и просвечивающей ИК-спектроскопии

25

(интегральные данные) подтверждает, что поверхностные слои модифицированных сополимеров обогащены силоксановой фазой. ,

Аналогичные результаты получены при послойном элементном анализе. Уста-новлено, что для образцов СЭВА-14 толщиной 1 мм количество атомов кремния на глубине 90 мкм в 2 (ЭТС 2 масс%) и 5 (10%масс ЭТС) раз больше, чем на глубине 300мкм (рис 17). Насыщение поверхностного слоя полимера при силанольной моди-фикации может представлять интерес при разработке адгезионных материалов.

4

ДСК исследованных сополимеров показала, модификация СЭВА предельными алкоксисила-нами различного типа что практически не оказы-вает влияния на кристалличность модифициро-ванных сополимеров, что подтверждает локализа цию привитого силоксана в аморфных областях материала.

246

ЭТС, % мас

Рис.17 - Содержание атомов кремния на глубине 90 мкм (1) и 300 мкм (2) в СЭВА14, моди-фицированного этилсиликатом

Таким образом, термодинамическая несов¬местимость полиолефинов и кремнийорганиче-ских соединений приводит к выделению модифи¬цирующей добавки в отдельную дисперсную фа¬зу, выступающую в качестве нанонаполнителя с размером частиц от 50 до 200нм, локализованного в аморфной фазе полимера, и градиентному рас¬пределению кремнийорганической компоненты в объеме, что положительно сказы¬вается на эксплуатационных показателях материала.

Как показали проведенные исследования, модификация сополимеров этилена с винилацетатом предельными алкоксисиланами позволяет получать материалы с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками. При этом на увели-чение разрушающего напряжения при растяжении модифицированных сэвиленов влияет не только природа дополнительной функциональной группы алкоксисилана, но и содержание винилацетата в исходном сополимере.

Как видно из представленных данных (рис.18) введение кремнийорганических модификаторов в меньшей степени оказывает влияния на свойства СЭВА7, имеюще¬го в своем составе минимальное количество сложноэфирных групп. Модификация СЭВА14 и СЭВА31 этилсиликатом позволила увеличить их прочность в 1,3 и 1,9 ра¬за, а относительного удлинения в 1,3 раза соответственно, то есть эффективность влияния модификаторов возрастает с ростом содержания винилацетатных групп в ря¬ду СЭВА-7 → СЭВА-14 → СЭВА31. Для импортных сополимеров эффект модифика¬ции менее выражен, так прочность СЭВА20 и СЭВА28 возрастает только на 10 и 15% соответственно. Различия в эффективности модификации отечественных и им¬портных сэвиленов связано с разной термостабильностью сополимеров (табл. 1).

26

Рис.18 - Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) модифицированных сополимеров этилена с винилацетатом от содержания ЭТС: 1 – СЭВА28, 2 – СЭВА20, 3 – СЭВА7, 4 – СЭВА14, 5 – СЭВА31

Таблица 1 - Различия в термостабильности отечественных и импортных сополимеров

этилена с винилацетатом

Показатель СЭВА 11607-040 СЭВА 11708-1250 Evatane 20-20 Evatane 28-05

СЭВА-20 СЭВА-30 СЭВА-20 СЭВА-27

Токисл, ° С 215 211 235 228

D890/D720 0,007\*/ 0,009\*\* 0,009 / 0,012 0,001 / 0,001 0,001 / 0,001

Бромное число, мг/100г 6,75 / 40,71 11,58 / 51,94 4,26 / 17,92 5,22 / 26,95

D1462/D720 1,667 / 0,1,641 2,681 / 2,639 1,746 / 1,746 2,241 / 2,235

D1372/D720 1,336 / 1,411 2,639 / 2,481 1,412 / 1,416 1,981 / 1,988

- до вальцевания, \*\* - после вальцевания в течении 1 мин.

Модификация сополимеров этилена аминоалкоксисиланами позволяет повысить их прочностные показатели в 1,5-2,5 раза. Так разрушающее напряжение при введе-нии аминосилана АГМ-9 (рис. 19) в сополимеры увеличивается для СЭВА-7 на 15%, СЭВА-14 – на 30%, а для СЭВА-21 и СЭВА-30 этот показатель возрастает в 2 раза. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве модификатора гли-цидоксисилана. При этом для всех сополимеров наблюдается экстремальный харак-тер зависимости с максимумом в области малых количеств модификатора. Введение добавки более 3 % нецелесообразно, так как это приводит к снижению прочности ма-териала.

Для тройных сополимеров, имеющих в своем составе звенья малеинового ангид-рида, при модификации любыми из использованных кремнийорганических соедине-ний, за счет дополнительного образования сшитых структур в результате взаимодей-ствия ангидридного цикла с функциональными группами алкокисиланов, зависимо¬сти деформационно-прочностных характеристик имеют вид, традиционный для сши¬тых полимеров. Модификация тройного сополимера этилена с винилацетатом и мале-иновым ангидридом ожидаемо сопровождается значительным ростом прочности. В случае СЭВАМА13 прочность материала возрастает при введении АГМ-9 на 30%,

27

СЭВАМА26 ~ в 2 раза; при модификации прочность СЭВАМА13 возрастает на 13%, СЭВАМА26 ~ в 2,5 раза.

Рис.19 - Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) модифицированных сополимеров этилена с винилацетатом от со¬держания АГМ-9: 1 – СЭВА20, 2 – СЭВА28, 3 – СЭВА7, 4 – СЭВА14, 5 – СЭВА21, 6 – СЭВА31

Рис. 20 - Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) модифицированных сополимеров этилена с винилацетатом от со¬держания ГС: 1 – СЭВАМА13, 2 – СЭВАМА26, 3 – СЭБАМА6, 4 – СЭЭАМА, 5 – СЭБАМА7

Таким образом, экстремальное увеличение деформационно-прочностных пока-зателей модифицированных сополимеров этилена, обусловлено не только увеличени-ем молекулярной массы полимеров, или образованием сшитых структур, но выделе-нием модифицирующей добавки в отдельную дисперсную фазу и образованием нано-частиц частично сшитого привитого силоксана, выступающих в качестве эластичного активного наполнителя композиции.

Одним из важных эксплуатационных свойств СЭВА является их адгезионная способность, однако эти сополимеры имеют низкую когезионную прочность. Как бы-ло показано выше, химическая модификация их алкоксисиланами значительно повы-шает деформационно-прочностные характеристики сэвиленов. Известно, что органо-28

силаны широко используются как промоторы адгезии к алюминию, стали, стеклу в полиуретановых герметиках, при отверждении эпоксидной смолы и полисульфидных олигомеров.

Проведенные исследования подтвердили наше предположение об увеличении адгезионной прочности сополимеров этилена со сложными эфирами в результате их модификации алкосисиланами. Нами было установлено (рис.21, 22), что адгезионная прочность системы СЭВА - Ст3 при введении ЭТС возрастает почти в 2-3 раза, АГМ-9 в 2-2,5 раза, ДАС – в 1,5-2 раза, ГС – в 1,7 – 4, при введении до 2% модификаторов наблюдается увеличение адгезионной прочности к алюминию (АМГ-1) в 2,5-12 раз., к полиэпоксиду возросла в 2 раза для СЭВА-26, в 2,5 для СЭВА-21 и 3,2 раза для СЭВА-14.

Рис. 21 - Зависимость адгезионной прочности системы модифицированный СЭВА – сталь Ст3 сформированных при 160°С (а) и 220°С (б) от содержания АГМ-9: 1- СЭВА14; 2 – СЭВА21; СЭВА26

Рис. 22 - Зависимость адгезионной прочности системы модифицированный СЭВА - алю-миний АМГ-1 сформированных при 160°С (а) и 220°С (б) от содержания ЭТС: 1-СЭВА14; 2 –СЭВА21; СЭВА26

29

Таблица 2– Результаты адгезионных испытаний

№ п/п Адгезионная прочность полимер/Al Рецептура

А\*, кН/м А\*\*, кН/м А\*\*\*, кН/м Модификатор Концентрация моди-фикатора, % мас СЭВА

1 0,95 более 5 2,2/9,3 АГМ-9 (0,2 - 1)/(0,2 - 2,5) СЭВА26

2

2,4/10,1 ДАС (0,2 - 2,5)/(0,2 - 3)

3

2,4/7,2 ГС (0,2 - 3)/(1 - 3)

4

1,1/8,9 ЭТС (1 - 2)/(0,5 - 5)

5

1,9/12,8 АГМ-9 (0,2 - 2)/(0,2 - 3) СЭВА21

6

1,3/6,6 ДАС (1 - 2)/(1 - 5)

7

1,95/3,7 ГС (1 - 3)/(1 - 3)

8

---/6,7 ЭТС (---)/(1 - 3)

9

---/6,7 АГМ-9 (---)/(1 -2) СЭВА14

10

---/4,9 ДАС (---)/(1 - 5)

11

---/12,0 ГС (---)/(0,2 - 2,5)

12

---/5,4 ЭТС (---)/(1 - 2)

\* - по данным испытаний отражающей теплоизоляции Порилекс НПЭ ЛФ тип В (ТУ 2246-029-00203430-2003, фирмы Пенотерм, г. Екатеринбург;

\*\* - требования ГОСТ Р 53630-2009.

\*\*\* - максимальная адгезионная прочность контакта полимер-Al, сформированного при 160

/ 220°С.

Следует отметить, что сравнение полученных результатов с данными исследова-ния прочности адгезионного контакта полимер-алюминий промышленно выпускае¬мой отражающей теплоизоляции Порилекс НПЭ ЛФ тип В (ТУ 2246-029-00203430-2003, фирмы Пенотерм, г. Екатеринбург), а также требованиями, предъявляемые к стойкости к расслоению клеевого соединения многослойной полимерной трубы, ар¬мированной алюминием (согласно ГОСТ Р 53630-2009), свидетельствуют о несо¬мненных преимуществах полученных нами материалах (табл.2).

Кроме того, была было установлено, что СЭВАМА26, модифицированный гли-цидоксисиланом, имеет очень высокую адгезию к ПЭТФ. Адгезионные испытания клеевого соединения ПЭТФ-адгезив-ПЭТФ, показали, что прочность клеевого соеди-нения превышает прочность лавсана и происходит разрушение подложки. При этом отрыв адгезива от ПЭТФ не зафиксирован.

На процессы формирования адгезионного контакта вносят свой вклад свойства поверхности субстрата, в том числе энергетические характеристики, шероховатость, наличие оксидных и гидроксидных групп, химическая природа адгезива, возможность физического и химического взаимодействия адгезива и адгеренда

Согласно кислотно-основной подходу, наилучшее адгезионное взаимодействие достигается, когда один из соединяемых материалов обладает кислотными свойства-ми, а другой – основными. Модификация сэвиленов этилсиликатом приводит к сни-жению полярной составляющей поверхностной энергии, а введение аминоалкосиси-ланов повышает основность поверхности модифицированных сополимеров, так как аминогруппы являются основаниями Льюиса (табл.3).

30

Таблица 3- Поверхностная энергия сэвиленов, модифицированных этилсиликатом

Сополимер Содержание ЭТС, % у, мДж/м2 УP, мДж/м2 УD, мДж/м2

СЭВА-7 0 29,3 6,1 23,2

1 29,8 6,4 23,4

3 32,9 5,6 27,3

7 32,3 3,3 29,0

СЭВА-14 0 30,8 8,7 22,1

1 31,9 8,9 23,0

3 33,7 5,4 28,3

7 36,5 3,6 32,9

СЭВА-30 0 35,8 9,1 26,1

1 29,7 8,4 21,3

3 30,9 4,1 26,8

7 30,9 2,9 28,0

Таким образом, на повышение адгезионной прочности контакта с высокоэнерге-тическими поверхностями сталь (алюминий, ПЭТФ) модифицированных сополиме¬ров в оказывают положительное влияние такие факторы, как увеличение когезион-ной прочности материала адгезива и изменение кислотно-основного взаимодействия полимер-подложка. Оба этих фактора, дополняя друг друга, приводят к повышению адгезии между композицией и адгерендом.

Силанольная модификация полиолефинов осуществляется в две стадии – снача-ла прививка кремнийорганического соединения на макромолекулы, а затем получение сшитого полимера за счет гидролиза и конденсации алкоксигрупп привитого силана.

Поскольку использованные нами модификаторы имеют в своем составе легко-гидролизуемые алкосигруппы, было предположено, что в процессе хранения моди-фицированные алкоксисиланами сополимеры этилена также будут подвергаться сши-ванию по известному механизму силанольной конденсации, который хорошо изве¬стен на примере силанольного сшивания полиэтилена. Ожидаемо увеличивается со-

Рис.23 - Зависимость Гф модифицирован-ных СЭВА14 от содержания ЭТС (а) и АГМ-9 (б): 1 - после модификации, 2 – после выдержки в воде при 20° С в течении суток, 3 - после выдержки в воде при 80° С в тече-нии 8 часов

Рис.24 - Зависимость Гф модифицированного СЭВА14 от содержания АГМ-9 (а) и ДАС(б): 1- после модификации, 2 – через 3 месяца, 3 – через 6 месяцев, 4 – через 12 месяцев хране¬ния

31

держание гельфракции, возрастает прочность и снижается перабатываемость матери-ала (рис.23-25).

Рис.25 - Зависимость ПТР модифицированных СЭВА-14 от содержания ДАС: 1 - после модификации, 2 – через 3 месяца, 3 – через 6 месяцев, 4 – через 12 месяцев

Повышение прочности материала в течение года происходит на 25 – 40%, 6 ме-сяцев – на 20 – 35 %, через 3 месяца прочность увеличивается на 10 – 15 % (по срав-нению с данными, полученными для СЭВА модифицированного таким же количе-ством добавки через 3дня после проведения реакционного смешения). Сополимер, модифицированный менее 2% мас кремнийорганической добавки сохраняет теку-честь, достаточную для переработки, в течении 1 года с момента его получения. При этом в течение 3 месяцев с момента изготовления может быть переработан полимер, содержащий до 10% мас модификатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые обоснована, предложена и реализована силанольная модифика-ция сополимеров этилена с винилацетатом и (этил/бутилакрилатом) и тройных сопо-лимеров этилена с винилацетатом (этил/бутилакрилатом) и малеиновым ангидридом предельными алкоксисиланами, в том числе содержащими амино и глицидоксигруп-пы, в условиях интенсивного термомеханического воздействия, характерного для промышленной переработки полиолефинов

2. Установлено, что прививка предельных алкоксисиланов к макромолек-лам сополимеров осуществляется переэтерификацией сложноэфирных групп сополи-меров, а так же образующихся в процессе термомеханического воздействия в среде воздуха гидроксигрупп, алкоксигруппами модификатора. Установлено, что при мо-дификации тройных сополимеров, за счет раскрытия ангидридного цикла дополни-тельно имеют место реакции взаимодействия алкоксигрупп модификатора с ангид-ридным циклом сополимера, аминолиза звеньев малеинового ангидрида с образова-ния соответствующего малеимида, с возможным образованием внутри- и межмолеку-лярных аммониевых солей, находящихся в динамическом равновесии при модифика-

32

ции аминосиланами, а также образования соответствующих привитых алкоксиацило-ксисиланов при взаимодействии с глицидоксисиланом.

3. Впервые выполнено исследование взаимной растворимости на разных стадиях их химического взаимодействия компонентов, трансляционной подвижности и фазовых равновесий в системах полимер-модификатор. Впервые получены фазовые диаграммы сополимер этилен – предельные алкосисиланы различного типа. Установ-лено, что в результате протекающего в системе химического взаимодействия фазовые диаграммы имеют вид «песочные часы», а температурный коэффициент растворимо-сти изменяет свой знак в области высоких температур.

4. Впервые в ходе силанольной модификация сополимеров получены гра-диентные наноструктурированные органо-неорганические системы с размером частиц дисперсной фазы от 50 до 200нм, локализованных в аморфной фазе полимера. Уста-новлен положительный эффект влияния алкосисиланов на физико-механические свойства модифицированных сополимеров, заключающийся в повышении прочност-ных показателей в 1,5-2,5 раза сопровождающееся эластификаций материала (относи-тельное удлинения при разрыве возрастает в1,9 -1,5 раза).

5. Впервые установлено, что на повышение адгезионной прочности контакта с высокоэнергетическими поверхностями сталь (алюминий, ПЭТФ) модифицирован¬ных алкоксисиланами сополимеров этилена с сложными эфирами оказывают положи-тельное влияние такие факторы, как увеличение когезионной прочности материала адгезива и изменение кислотно-основного взаимодействия полимер-подложка. Оба этих фактора, дополняя друг друга, приводят к повышению прочности склеивания со сталью в 1,5-4, алюминием 2,5-12 раз по сравнению с немодифицированными сопо-лимерами, что 2-6 раз превышает адгезионную прочность полимер-алюминий в фоль-гированных термоизоляционных материалах и 1,8-2,2 раза превышает требования, предъявляемые к стойкости к расслоению клеевого соединения многослойной поли-мерной трубы, армированной алюминием (согласно ГОСТ Р 53630-2009).

6. Впервые исследованы процессы силанольной конденсации сополимеров эти-лена, модифицированных предельными алкоксисиланами различного типа при хране-нии Установлено, что в результате силанольной конденсации алкоксигрупп протека-ющей под воздействием диффундирующей влаги происходит структурирование ма-териала, сопровождающееся накоплением нерастворимой фракции, повышением прочностных характеристик и ухудшением способности к переработки (снижение ПТР). Сополимеры, модифицированные небольшим (до 2 % мас) алкоксисилана, воз-можно перерабатывать традиционными методами в течении 1 года с момента их по-лучения.

33

Основные публикации по теме диссертации Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов

диссертаций

1. Чалых, А.Е. Формирование фазовой структуры силанольно-модифицированных сопо¬лимеров этилена с винилацетатом / А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов, О.Г.Петухова, Г.С.Кулагина, С.А.Писарев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. -2006. - Т. 48. - № 10. С. - 1801-1810. (Chalykh, A.E. Phase structure of silanol-modified ethylene -vinyl acetate copolymerS / A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov, O.G.Petukhova, G.S.Kulagina, S.A.Pisarev // Polymer Science. Series A. - 2006. - Vol. 48. - № 10. -P. 1058-1066.)

2. Русанова, С.Н. Влияние этил силиката на адгезионную прочность этиленовых сополи¬меров / С.Н.Русанова, А.О.Янаева, О.В.Стоянов, АА.Щербина, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов / Пластические массы. - 2011. - №.10. - С.37-39. (Rusanova, S.N. The effect of ethyl silicate on the adhesion strength of ethylene copolymers / S.N.Rusanova, A.O.Yanaeva, O.V.Stoyanov, A.A.Shcherbina, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov // International Polymer Science and Technology. -2013.- Vol. 40. -№1. P. T47-T49.)

3. Rusanova, S.N. IR-study of silanol modification of ethylene copolymers / S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov, SJ.Sofina, E.G.Zaikov // Chemistry and Chemical Technology. - 2013.- Vol. 7. -№ 1. - P. 23-26.

4. Стоянов, О.В. Химическое строение сополимеров этилена с винилацетатом, модифи-цированным предельным алкоксиланом, по данным ИК спектроскопии / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова, О.Г.Петухова, А.Б Ремизов // Журнал прикладной химии.- 2001. - Т. 74. - № 7. -С. 1174-1177 (Stoyanov, O.V IR spectroscopic study of the chemical structure of ethylene-vinyl acetate compolymers modified with saturated alkoxysilane / O.V.Stoyanov, S.N.Rusanova, O.G.Petukhova, A.B.Remizov // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2001.- Vol. 74.-№ 7. -P. 1207-1210)

5. Стоянов, О.В. Повышение адгезионных и физико-механических свойств сэвиленовых покрытий / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова, О.Г.Петухова // Лакокрасочные материалы и их при¬менение. - 2001. - №11. -С. 10-13.

6. Стоянов, О.В. Клей-расплав для термоусаживаемых полиэтиленовых манжет / О.В.Стоянов, Р.М.Хузаханов, Я.В.Капицкая, Э.Р.Мухамедзянова, Р.Я.Дебердеев, С.Н.Русанова // Клеи. Герметики. Технологии. -2008 - № 3 - С.20-23. (Stoyanov, O.V. Hot-Melt Adhesive for Shrinkable Polyethylene Collars / O.V. Stoyanov, RM.Khuzakhanov, Ya.VKapitskaya, E.RMukhamedzyanova, S.N.Rusanova RYa.Deberdeev // Polymer, Science Series D.-2008 - Vol. 1- № 2- Р.171-174.).

7. Чалых, А.Е. Влияние структурной неоднородности на модифицированные этилсили-катом сополимеров этилена с винилацетатом на их деформационно-прочностные характери-стики. / А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н.Русанова, О,В.Стоянов // Клеи. Герметики. Техноло-гии.- 2010 - № 9 - С.33-37. (Chalykh, A.E. Effect of structural heterogeneity of ethylene-vinylacetate copolymers modified by ethyl silicate on their stress-strain characteristics / A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov // Polymer Science, Series D. - 2011. -Vol. 4. - № 2. - P. 85-89.).

8. Темникова, Н.Е. Влияние аминосодержащего модификатора на свойства сополимеров этилена / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, Ю.С.Тафеева, С.Ю.Софьина, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2012. - №.4. С.32-39. (Temnikova, NE. The effect of an amino-containing modifier on properties of ethylene copolymers / NE. Temnikova, S.N.Rusanova, Y.S.Tafeeva, , S.Y.Sofina, O.V.Stoyanov // Polymer Science, Series D. - 2013. Vol. 6. - № 1. P. 19-25.).

9. Темникова, Н.Е. Влияние аминоалкокси и глицидоксиалкоксисиланов на адгезионные характеристики двойных и тройных сополимеров этилена / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, С.Ю.Софьина, О.В.Стоянов, Р.М.Гарипов, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2013. - №7. - С. 18-22. (Temnikova, N. E. The Effect of Aminoalkoxy and Glycidox-

34

yalkoxy Silanes on Adhesion Characteristics of Double and Triple Copolymers of Ethylene / N. E. Temnikova, S. N. Rusanova, S. Yu. Sof’ina, O. V. Stoyanov, R. M. Garipov, A. E. Chalykh, and V. K. Gerasimov // Polymer Science, Series D. - 2014. - V. 7. - №3. - P. 184–187. ).

10. Хузаханов, Р.М. Характер взаимодействия на границе раздела «сополимер этилена с винилацетатом – металл» / Р.М.Хузаханов, И.А.Старостина, О.В.Стоянов, С.Н.Русанова // Клеи. Герметики. Технологии. - 2013. - №12. - С. 27-30. (Khuzakharov, R.M. The nature of in-teractions on copolymer of ethylene with a vynilacetate–metal interface т] / R.M.Khuzakharov, I.A.Starostina, O.V.Stoyanov, S.N.Rusanova // Polymer Science, Series D. - 2014. - V. 7. - №3. - P. 188–190).

11. Старостина, И.А. Определение термодинамических характеристик металлических по-верхностей в условиях избирательного смачивания / И.А.Старостина, Э.Краус, Д.А.Нгуен, А.А.Иванова, А.А.Момзяков, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. -2015. - №3. - С. 17-21 (Starostina, I.A. Determination of Thermodynamic Characteristics of Metal Surfaces under Selective Wetting Conditions / I.A.Starostina, E.Kraus, D.A.Nguen, A.A.Ivanova, A.A.Momzyakov, S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov// Polymer Science, Series D. – 2015.- Vol.8.- №.4. -.P.287-291).

12. Русанова, С.Н. Модификация полимеров кремнийорганическими соединениями / С.Н.Русанова, О.В.Стоянов, Н.Е.Темникова, В.И.Кимельблат, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2014. - №12. - С. 13-25.

13. Темникова, Н.Е. Формирование фазовой структуры полимерных систем сополимеры этилена—[3-(2-аминоэтиламин)пропил]триметоксисилан / Н.Е.Темникова, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н.Русанова, О.В Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2016. - №2. - С. 24-29 (Temnikova, N. E. Formation of the phase structure of polymer systems of ethylene copoly-mers–[3-(2-aminoethylamino) propyl] trimethoxysilane/ N. E.Temnikova, A.E. Chalykh, V.K.Gerasimov, S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov //Polymer Science Series D. – 2016. – V. 9. – №. 3. – P. 276-280.)

14. Хузаханов, Р.М. Свойства смесей промышленных сэвиленов / Р.М.Хузаханов, О.В.Стоянов, Э.Р.Мухамедзянова, С.Н.Русанова, А.Е.Заикин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2002. - Т. 45. - № 5. - С. 103-105.

15. Стоянов, О.В. Модификация промышленных этиленвинилацетатных сополимеров предельными алкоксисиланами / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова, Р.М.Хузаханов, О.Г.Петухова, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов // Вестник Казанского технологического университета. - 2002. -№1-2.- С.143-147.

16. Стоянов, О.В. Клей-расплав для термоусаживаемых полиэтиленовых манжет / О.В.Стоянов, Р.М.Хузаханов, Я.В.Капицкая, Э.Р.Мухамедзянова, Р.Я. Дебердеев, С.Н.Русанова // Клеи. Герметики. Технологии. - 2005 - № 4 – С.24 - 27.

17. Чалых, А.Е. Влияние фазовой структуры сополимеров этилена с винилацетатом, мо-дифицированных этилсиликатом, на их реологические свойства / А.Е.Чалых, В.К Герасимов., С.Н.Русанова, О.В Стоянов. // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. -№ 1. - С.156-163.

18. Чалых, А.Е. Влияние силанольной модификации сополимеров этилена с винилацета-том на поверхностные энергетические характеристики / А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. -№ 2. - С.180-184.

19. Чалых, А.Е. Влияние этилсиликата на адгезию сополимеров этилена с винилацетатом к стали / А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н. Русанова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского тех-нологического университета. – 2006. - № 2. - С.184-187.

20. ,Русанова, С. Н. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные ха-рактеристики и эксплуатационные свойства полимеров. / С.Н.Русанова, С.Ю.Софьина, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2008. - №5. - С.85-89.

35

21. Русанова, С.Н. Влияние этилсиликата на структурно-механические свойства сополи-меров этилена с акрилатами / С.Н.Русанова, А.О.Янаева, Э.Р.Мухамедзянова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 9. - С.888-891.

22. Русанова, С.Н. Модификация сополимеров этилена аминотриалкоксисиланом / С.Н.Русанова, Н.Е.Темникова, Э.Р.Мухамедзянова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского тех-нологического университета. - 2010. - №9. - С.353-355.

23. Русанова, С.Н. ИК-спектроскопическое исследование силанольной модификации со-полимеров этилена / С.Н.Русанова, О.В.Стоянов, А.Б.Ремизов, А.О.Янаева, В.К. Герасимов, А.Е.Чалых // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - №9. - С.346-352.

24. Чалых, А.Е. Деформационно-прочностные характеристики модифицированных этил-силикатом сополимеров этилена с винилацетатом / А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н.Русанова, О,В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - №9. - С.334-340.

25. Русанова, С.Н. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия этилсиликата и сополимеров этилена с акрилатами / С.Н.Русанова, О.В.Стоянов, А.Б.Ремизов, А.О.Янаева, В.К. Герасимов, А.Е.Чалых // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. -№9. - С. 318-328.

26. Янаева, А.О. Влияние этилсиликата на адгезионную прочность ацетатных сополиме-ров этилена / А.О.Янаева, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологическо¬го университета. - 2011. - № 3. - С.86-88.

27. Темникова, Н.Е. Водопоглощение модифицированных сополимеров этилена / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического уни-верситета. - 2011. - № 17. - С.110-112.

28. Темникова, Н.Е. Исследование модификации сополимеров этилена аминосиланами

методом ИК-спектроскопии НПВО / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, Ю.С.Тафеева,

О.В.Стоянов / Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 19. - С.112-

124.

29. Темникова, Н.Е. Изменение свойств сополимеров этилена при их структурировании аминоалкоксисиланами / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов, Г.А.Кораблев // Вест-ник Казанского технологического университета. - 2012. - № 10. - С.131-136.

30. Русанова, С.Н. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия глицидоксиси-лана и сополимеров этилена / С.Н.Русанова, Н.Е.Темникова, О.В.Стоянов, В.К.Герасимов, А.Е.Чалых // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т.15. - № 22 - С. 95-96.

31. Темникова, Н.Е. Термохимические исследования этиленовых сополимеров / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, Р.Р.Хасбиуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - Т.16. - № 6 - С. 109-113.

32. Хузаханов, Р.М. Характер взаимодействия на границе раздела «сополимер этилена с винилацетатом – металл» / Р.М.Хузаханов, И.А.Старостина, О.В.Стоянов, С.Н.Русанова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - Т.16. - № 11 - С. 191-194.

33. Темникова, Н.Е. Влияние фазовой структуры систем на их адгезионные характеристи¬ки / Н.Е.Темникова, О.В.Стоянов, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, С.Н.Русанова // Вестник Ка¬занского технологического университета. - 2014. - Т.17. - № 14 - С. 317-320.

34. Темникова, Н.Е. Клеевые соединения сталь-адгезив-сталь на основе модифицирован-ных сополимеров этилена [Текст] / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т.17. - № 7 - С. 151-153.

35. Хузаханова, Д.Р. Влияние содержания винилацета в сэвиленах на физико-механические свойства сополимеров при силанольной модификации / Д.Р.Хузаханова, А.И.Ахметшина, С.Н.Русанова, С.Ю.Софьина, О.В.Стоянов // Вестник Казанского техноло-гического университета. - 2015. - Т.18. - № 13 - С. 45-47.

36

Научные статьи и монографии

36. Stoyanov, O.V. Structure-mechanical characteristics of ethylene with vinilacetate copoly-mers modified by saturated alcoxysilanes / O.V.Stoyanov, S.N.Rusanova, R.M.Khuzakhanov, O.G.Petuhova, T.R.Deberdeev. // Russian Polymer News. - 2002. - Vol.7 -№4.- P.7-13.

37. Khuzakhanov, R.M. Effect of composition on some properties of binary blends of commer-cial ethylene-vinilacetate copolymers / R.M.Khuzakhanov, O.V.Stoyanov, E.R.Mukhamedzyanova, S.N.Rusanova, A.E. Zaikin // Russian Polymer News. - 2003. - Vol.8 -№2.- P.48-50.

38. Rusanova, S.N. IR Study of Silanol Modification of Ethylene Copolymers / S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, SJu. Sofina, V.K. Gerasimov, A.E. Chalykh, and E.G. Zaikov // Advances in Sus-tainable Petroleum Engineering Science. - 2012. - V.4. - № 4. -P. 205-213.

39. Rusanova, S.N. IR Study of the Interaction of Ethyl Silicate and Ethylene Copolymers with Acrylates / S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, A.B. Remizov, S. Ju. Sofina, V.K. Gerasimov, A.E. Chalykh / Journal of Characterization and Development of Novel Materials. - 2014 - V. 6. - № 1. -P 31-41.

40. Temnikova, N.E. Influence of aminoalkoxy- and glycidoxyalkoxysilanes on adhesion char-acteristics of ethylene copolymers / N.E.Temnikova, S.N.Rusanova, S. Yu.Sofina, O.V.Stoyanov, R.M.Garipov, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, G.E.Zaikov // Polymers Research Journal. - 2014.-Vol. 8. - № 4. - P. 305-310.

41. Temnikova, N.E Effect of Aminoalkoxysilanes and Glycidoxyalkoxysilanes on Adhesion Characteristics of Ethylene Copolymers / N.E. Temnikova, S.N. Rusanova, S.Yu. Sofina, O.V. Stoyanov, R.M. Garipov, A.E. Chalykh, V.K. Gerasimov, and G.E. Zaikov // Advances in Sustain-able Petroleum Engineering Science. - 2014. - V.6. - № 4. -P. 373-379.

42. Temnikova, N.E. Phase Equilibrium and Diffusion in the Systems of Ethylene Copolymers -Aminopropyltriethoxysilane: New Developments and Technology/ N.E.Temnikova, O.V.Stoyanov, V.K.Gerasimov, S.N.Rusanova, S. Yu.Sofina, A.E.Chalykh // Polymers Research Journal. - 2015.-Vol. 9. - № 2. - P. 239-247.

43. Zagidullin A.I. Influence of Barrier Layer Thickness on Gas Permeability and Physical-Mechanical Performance of Multilayer Polymer Film Materials / A.I. Zagidullin, R.M. Garipov, A.I. Khasanov, S.Y. Sofyina, N.E. Temnikova, S.N. Rusanova / Journal of Characterization and Development of Novel Materials. - 2016 - V. 8. - № 1. - P 3-7.

44. Rusanova, S.N. IR-Study of the Interaction of Ethyl Silicate and Ethylene Copolymers with Acrylates / S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, A.B. Remizov, S. Ju. Sofina, V.K. Gerasimov, and A.E. Chalykh // В книге: Polymers, Composites and Nanocomposites. Synthesis, Properties and Appli-cations - Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Torun, 2012 - P. 131-147 ISBN: 978-83-63555-08-5

45. Rusanova, S.N. Updates on Modification of Ethylene Copolymers / S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov, S.Ju.Sofina, G.E.Zaikov // в книге: Chemistry and Physics of Modern Materials: Processing, Production and Applications. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada- 2013. -PP. 357-366. ISBN: 978-1-926895-45-1. DOI: 10.1201/b15299-24

46. Rusanova, S.N. IR Study of Silanol Modification of Ethylene Copolymers / S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov, S.Ju.Sofina, G.E.Zaikov // в книге: Multicomponent Polymeric Materials: From Introduction to Application. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada - 2013. - PP. 117-125. ISBN: 978-1-926895-35-2/ DOI: 10.1201/b 14600-10

47. Rusanova, S.N. Chemical Interaction of Organosilicon Compounds and Ethylene Copoly-mers / S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov, A.B.Remizov, S.Ju.Sofina, V.K.Gerasimov, A.E.Chalykh, G.E.Zaikov // в книге: Chemistry and Physics of Modern Materials: Processing, Production and Applications. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada- 2013. - PP. 367-381. ISBN: 978-1-926895-45-1. DOI: 10.1201/b15299-25.

48. Temnikova, N.E Adhesion Characteristics of Ethylene Copolymers / N. E. Temnikova, S. N. Rusanova, S. Yu. Sofina, O. V. Stoyanov, R. M. Garipov, A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, G. E. Zaikov // в книге: Analytical Tools and Industrial Applications for Chemical Processes and Poly-

37

meric Materials. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada - 2013. - PP. 153-162. ISBN: 978-1-926895-66-6.

49. Rusanova, S.N. Investigation of Ethylene Copolymers Silanol Modification /S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, A.B. Remizov, A.O. Yanaeva, V.K. Gerasimov, A.E. Chalykh and G.E. Zaikov // в книге: Quantitative Chemistry, Biochemistry and Biology: Steps Ahead. - Nova Science Publish¬ers, Inc, New York, 2013 - P. 175-182. ISBN: 978-1-62948-332-0.

50. Temnikova, N.E Influence of Aminoalkoxy- and Glycidoxyalkoxysilanes on Adhesion Characteristics of Ethylene Copolymers / N.E. Temnikova, S.N. Rusanova, S. Yu. Sofina, O.V. Stoyanov, R.M. Garipov, A.E. Chalykh, V.K. Gerasimov and G.E. Zaikov // в книге: Research Progress in Chemical Physics and Biochemical Physics: Pure and Applied Science- Nova Science Publishers, Inc, New York, 2014 - P.329-336. ISBN: 978-1-63117-066-9.

51. Temnikova, N.E Phase Equilibrium and Diffusion in the Systems of Ethylene-Aminopropyltriethoxysilane Copolymers / N.E Temnikova, O.V.Stoyanov, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, S.N.Rusanova, S.Yu.Sofina // в книге: Chemical and Structure Modification of Polymers - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada- 2015 - PP 101-112. ISBN: 978-1-77188-122-7. DOI: 10.1201/b19300-9.

52. Temnikova, N.E A Study on the Formation of the Phase Structure of Silanol-Modified Eth-ylene Copolymers with Vinyl Acetate and Vinyl Acetate and Maleic Anhydride in a Wide Range of Temperatures and Compositions / N.E Temnikova, O.V.Stoyanov, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, S.N.Rusanova, S.Yu.Sofina // в книге: Additives in Polymers: Analysis and Applications. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada- 2015 - PP. 247-257. ISBN: 978-1-77188-128-9. DOI: 10.1201/b19865-10.

53. Temnikova, N.E Modification of Ethylene Copolymers by Aminoalkoxy-, Glycidoxy-alkoxysilanes / N. E. Temnikova, S. N. Rusanova, S. Yu. Sofina, O. V. Stoyanov, R. M. Garipov, A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, G. E. Zaikov // в книге: Functional Materials: Properties, Perfor-mance and Evaluation. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada -, 2015. - PP. 169-176. ISBN: 978-1-77188-037-4.

54. Temnikova, N.E A Study on the Effect of the Phase Structure of the Modified EVA (EVAMA) on Their Properties / N.E Temnikova, O.V.Stoyanov, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, S.N.Rusanova, S.Yu.Sofina // в книге: Additives in Polymers: Analysis and Applications. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada- 2015 - PP. 275-284. ISBN: 978-1-77188-128-9. DOI: 10.1201/b19865-13.

55. Temnikova, N.E Influence of the Phase Structure of Double and Triple Copolymers of Eth-ylene Modified by Glycidoxyalkoxysilane on the Properties of the Compositions / N.E Temnikova, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, O.V.Stoyanov, S.N.Rusanova, S.Yu.Sofina // в книге: High-Performance Polymers for Engineering-Based Composites. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada- 2015 - PP. 301-310. ISBN: 978-1-77188-119-7.

56. Temnikova, N.E Phase Equilibrium and Diffusion in the Systems of Ethylene Copolymers -Aminopropyltriethoxysilane / N.E. Temnikova, O.V. Stoyanov, A.E. Chalykh, V.K. Gerasimov, S.N. Rusanova, S.Yu. Sofina // в книге: High-Performance Polymers for Engineering-Based Com-posites. - Apple Academic Press, Inc., Toronto, Canada- 2015 - PP. 311-322. ISBN: 978-1-77188-119-7.

57. Rusanova, S.N. IR-study of silanol modification of ethylene copolymers / S.N.Rusanova, O.V.Stoyanov, S.J.Sofina, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov E.G.Zaikov // в книге: The Science and Engineering of Sustainable Petroleum. - Nova Science Publishers, Inc, New York, 2013 - P. 197-205. ISBN 978-1-62618-601-9.

Тезисы Всероссийских и международных конференций

58. Стоянов, О.В Адгезионные материалы на основе сополимеров этилена и винилацете-

та: вчера, сегодня, завтра / О.В. Стоянов, Н.Е. Темникова, С.Н.Русанова // Седьмая Всеросс.

Каргинская конференция «Полимеры-2017»: Тез.докл. - Москва, 2017. - С.584.

38

59. Стоянов, О.В. Новые адгезионные материалы на основе сополимеров этилена с ви-нилацетатом и алкоксисиланов / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова, Н.Е.Темникова, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов // VI Всеросс. Научн. конф. с международным участием «Физикохимия про-цессов переработки полимеров»: Сборник трудов конференции - Иваново, 2016. -С. 17.

60. Темникова, Н.Е. Модификация сополимеров этилена аминосиланами / Н.Е.Темникова, С.Н.Русанова, О.В.Стоянов // Международная научно-техн. конф. «Наукоемкие технологии функциональных материалов»  : Тез.докл., 2014 г.– СПб.: СПбГУКиТ, 2014. – С 57-58с

61. Стоянов, О.В. Органо-неорганические материалы на основе сополимеров этилена / О.В.Стоянов, С.Н.Русанова, Н.Е.Темникова // Международный симпозиум «Химия для био-логии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISСНЕМ 2015 Тез. докл.- Санкт-Петербург: Издательство: ИХС РАН, 2015. –С. 205-206.

39