

УДК 66.022.32:620.168.373

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ И ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

А. И. СВИРИДЕНОК<sup>а</sup>, А. Л. ЖАРИН<sup>б</sup>, А. В. КРАВЦЕВИЧ<sup>а+</sup>, А. К. ТЯВЛОВСКИЙ<sup>б</sup>

При модифицировании адгезива на основе сополимера этилена с винилацетатом монтмориллонитом достигнуто существенное повышение адгезионной прочности клеевого соединения металлических поверхностей. Подтверждена корреляция статической (клеевое соединение) и динамической (фрикционное взаимодействие) адгезии. Показано, что увеличение адгезии металлополимерного соединения сопровождается повышением поверхностного потенциала, определяемого модифицированным методом Зисмана—Кельвина.

**Ключевые слова:** сополимер этилена с винилацетатом, силикаты, адгезия, трение, металлополимерный контакт, электрофизические явления.

**Введение.** Сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА, СЭВИЛЕН, EVA) широко используется в качестве пленочных материалов, покрытий и облицовок, уплотнений, фрикционных деталей и других изделий в мебельной и обувной промышленности, машиностроении, радиоэлектронике, в быту. Весьма эффективно использование клеев-расплавов на основе СЭВА [1]. Они обладают комплексом положительных свойств, включающих высокую адгезию к различным субстратам (металлы, древесина, стекло, большинство полярных полимеров), короткое время схватывания, высокий коэффициент трения и морозостойкость. Исходный СЭВА имеет и ряд недостатков. Это повышенная ползучесть при нагружении, недостаточная термостойкость и прочность, низкая адгезионная способность к некоторым неполярным полимерам, сравнительно высокая стоимость. С целью устранения этих недостатков и придания новых свойств композитам на основе СЭВА во многих странах в последние десятилетия достаточно активно продолжаются исследования и разработки [2—4]. Расширяются области применения материалов на основе СЭВА при создании новых полимерных сплавов [5], соединении полиуретановых листовых материалов [6]. Проводятся разработки новых составов клеев-расплавов на основе СЭВА, модифицированных наночастицами, в частности диоксида кремния [7], позволяющих уменьшить ползучесть и повысить эластичность клеевого слоя.

**Цель исследований** — изучение влияния на структуру, адгезию и трение СЭВА модифицированного высокодисперсными силикатами на основе монтмориллонита и диоксида кремния.

**Материалы и методы исследований.** В качестве матричного полимера опытных адгезионно-активных композитов использовали СЭВА марки 1178-210 (производства ОАО “НефтеХимСевилен” г. Казань, РФ). В качестве высокодисперсных наполнителей применяли очищенный монтмориллонит (ММТ) и органомодифицированный монтмориллонит (ОММТ) производства ЗАО “Метаклей” (г. Карачев, Брянская обл., РФ), а также частицы диоксида кремния марки “Таркосил” Т150 (Института теоретической и прикладной механики им. С. С. Христиановича СО РАН

<sup>а</sup> Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. Беларусь, 230023, г. Гродно, пл. Тизенгауза, 7.

<sup>б</sup> Белорусский национальный технический университет. Беларусь, 220013, г. Минск, просп. Независимости, 65.

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. e-mail: krautsevich\_a@tut.by.

г. Новосибирск, РФ). Удельную поверхность (УП) наполнителей по методу ВЕТ определяли при помощи прибора SA 3100 (BECKMAN COULTER). УП составила ММТ — 65,2 м<sup>2</sup>/г, ОММТ — 3,4 м<sup>2</sup>/г, Т150 — до 150 м<sup>2</sup>/г. В отдельных вариантах опыта в качестве функциональных ингредиентов композиций СЭВА применяли канифоль сосновую в/с (К) (ОАО “Лесохимик” г. Борисов, РБ) и полиэтиленовый окисленный воск ПВО-30 (Завод “Полимир” ОАО “Нафтан” г. Новополоцк, РБ).

Исходные образцы клеев-расплавов в форме гранул с содержанием наполнителей ММТ, ОММТ или Т150 в пределах 0,5–2,0 мас.% получали методом смешения в расплаве с помощью двухшнекового экструдера-гранулятора. Аналогично готовились образцы клеев-расплавов, содержащие функциональные ингредиенты и в качестве наполнителя ММТ 1,0 или 2,0 мас.%, условные обозначения которых и содержания компонентов (в мас.%) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Обозначения опытных образцов многокомпонентных клеев-расплавов

Обозначение образца	Содержание компонентов в мас.%
a0	75СЭВА/15ПВО/10К
a2	73СЭВА/15ПВО/10К/2ММТ
b0	65СЭВА/15ПВО/20К
b1	64СЭВА/15ПВО/20К/1ММТ
b2	63СЭВА/15ПВО/20К/2ММТ
c0	55СЭВА/15ПВО/30К
c2	53СЭВА/15ПВО/30К/2ММТ

Субстратами для склеивания при получении образцов клеевых соединений служили листы оцинкованной стали (ОС) толщиной 0,5 мм, а также листы алюминия (Ал) толщиной 0,15 мм. Изготовление образцов клеевых соединений (ОС—адгезив—ОС, Ал—адгезив—Ал) и определение их предела прочности при сдвиге осуществляли по ГОСТ 14759–69 “Клеевые соединения металлов. Метод определения прочности при сдвиге”. Образцы из металлов склеивали внахлестку расплавом адгезива в обогреваемом прессе при температуре 170 °С, давлении прессования 0,5 МПа, продолжительности прессования (склеивания) 15 с. Максимальную нагрузку, необходимую для разрушения адгезионного соединения при сдвиге, определяли на разрывной машине при скорости раздвижения зажимов 10 мм/мин. Часть экспериментов осуществляли методом отслаивания [1]. Температуру размягчения образцов многокомпонентных клеев-расплавов определяли в соответствии с ГОСТ 11506–73 “Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по методу кольца и шара”. Реологические характеристики расплавов образцов адгезивов оценивались по значению показателя текучести расплава (ПТР), который измеряли на приборе ИИРТ при температуре 125 °С, нагрузке на поршень 21,19 Н (внутренний диаметр капилляра 2,095 мм). Измерения ПТР многокомпонентных адгезивов проводили при температуре 105 °С, нагрузке на поршень 21,19 Н (внутренний диаметр капилляра 1,18 мм).

Рентгеноструктурные исследования образцов клеев-расплавов осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-3,0, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , фильтрованное,  $\lambda = 0,1542$  нм. Расчет рентгеноструктурных параметров (степень кристалличности, размеры кристаллов, межплоскостные расстояния) выполнены по общепринятым методикам.

Поверхность разрушения при сдвиге клеевых соединений (ОС—адгезив—ОС) исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, образцы клеевых соединений (Ал—адгезив—Ал) после их расслаивания изучали с помощью оптического микроскопа MICRO 200T-01 в отраженном поляризованном свете.

Значения коэффициента трения образцов дисперсно-наполненных клеев-расплавов измеряли с помощью испытательной машины МИ-2. Образцы для испытаний в форме цилиндра высотой и диаметром 12 мм получали горячим прессованием. При испытании взаимодействие цилиндриче-

ских образцов с поверхностью трения осуществлялось по схеме торец цилиндра — плоскость при удельном давлении  $0,25 \text{ кгс/см}^2$  и скорости скольжения образцов  $0,3 \text{ м/сек}$ .

Изучение распределения поверхностного потенциала механически разрушенных клеевых соединений проводили с помощью модифицированного метода вибрирующего конденсатора, известного так же как метод Зисмана—Кельвина [8].

**Результаты и их обсуждение. Прочность клеевых соединений.** Рассмотрено влияние содержания наполнителей ММТ, ОММТ и Т150 на изменение адгезионных свойств композиций на основе СЭВА в системе ОС—адгезив—ОС. Результаты испытания образцов клеевых соединений на прочность при сдвиге представлены на рис. 1, а. Наибольшие значения прочности зафиксированы для клеевых соединений из композиций СЭВА, содержащих ММТ (кривая 1). Максимальное значение данной характеристики — практически двукратный рост (в сравнении с контрольным образцом) — достигнуто при наполнении 1 мас.% ММТ. При дальнейшем увеличении содержания ММТ в адгезиве прочность клеевого соединения снижалась. Менее существенные изменения значений прочности при сдвиге отмечены у клеевых соединений из композиций СЭВА с ОММТ и частиц диоксида кремния Т150 по мере увеличения их содержания (кривые 2, 3). Максимальное повышение значений рассматриваемой характеристики (до 30—35%) достигнуто при наполнении 1,0—2,0 мас.% ОММТ или 2,0 мас.% Т150. Прочность клеевых систем Ал—адгезив—Ал была существенно ниже, чем ОС—адгезив—ОС, что объясняется наличием на поверхности алюминия оксидной пленки. Тем не менее, адгезионная активность композиций СЭВА с ММТ была заметно выше (кривая 4), чем у СЭВА с ОММТ (кривая 5).

Результаты измерения ПТР изучаемых композиций адгезивов на основе СЭВА представлены на рис. 1, б. Отмечено незначительное повышение ПТР композиций СЭВА с ММТ и Т150 при содержании наполнителей до 1,0 мас.%, что может быть связано с частичной механодеструкцией полимерных макромолекул в процессе подготовки композиций методом смешения в расплаве. Такое незначительное снижение вязкости расплава оказывает благоприятное влияние на глубину его проникновения в неровности на поверхности склеиваемого субстрата, способствуя увеличению физического взаимодействия и, как результат, адгезионной прочности. У композиций адгезивов с 2 мас.% ММТ и 0,5—2,0 мас.% ОММТ отмечено снижение ПТР.

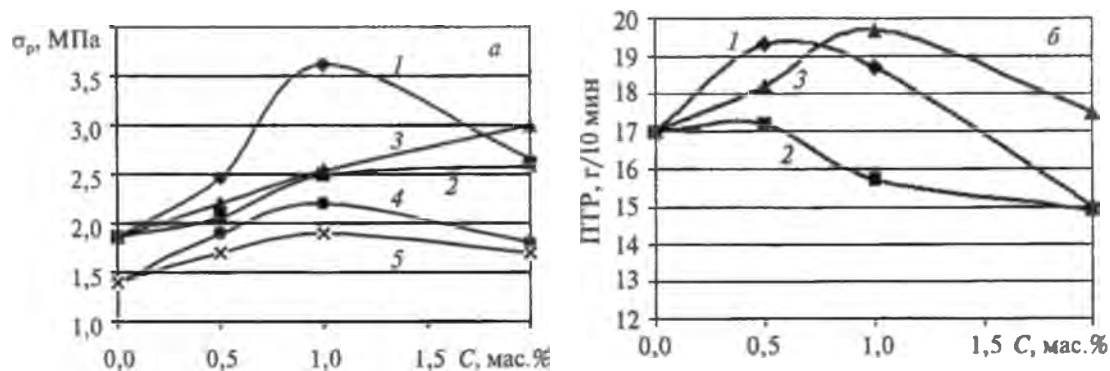


Рис. 1. Зависимость прочности клеевых соединений при сдвиге (а) в системах ОС—адгезив—ОС (1, 2, 3) и Ал—адгезив—Ал (4, 5) и ПТР (б) от содержания наполнителя у адгезивов: 1, 4 — СЭВА + ММТ; 2, 5 — СЭВА + ОММТ; 3 — СЭВА + Т150

Рассмотрено влияние введения небольших количеств ММТ в состав многокомпонентных клеев-расплавов, содержащих кроме полимерной основы СЭВА модификатор липкости и пластификатор. Основной целью использования в многокомпонентных клеях-расплавах в качестве модификатора липкости канифоли сосновой являлось повышение прочности клеевых соединений, пластификатора (полиэтиленового воска) — уменьшение вязкости расплава. Основные характеристики многокомпонентных клеев-расплавов приведены в табл. 2. Введение ММТ в состав многокомпонентных клеев-расплавов способствовало увеличению на 30—50% прочности клеевых со-

единений при сдвиге (в системе ОС—адгезив—ОС). Максимальное увеличение прочности клеевых соединений отмечено при содержании 2,0 мас.% ММТ. Наполнение ММТ несущественно влияло на изменение температуры размягчения композиций клеев-расплавов. Небольшие добавки высокодисперсного наполнителя ММТ (до 2 мас.%) незначительно повышали вязкость расплавов композиций.

Таблица 2. Основные характеристики многокомпонентных клеев-расплавов

Образец композиции клея-расплава	Прочность клеевого соединения при испытании на сдвиг, МПа	Температура размягчения по методу кольца и шара, °С	ПТР, г/10 мин
a0	1,08 ± 0,28	85 ± 1	3,4 ± 0,2
a2	1,62 ± 0,21	86 ± 1	3,2 ± 0,1
b0	1,77 ± 0,28	82 ± 1	6,0 ± 0,2
b1	2,39 ± 0,25	83 ± 1	6,8 ± 0,1
b2	2,64 ± 0,30	84 ± 1	5,3 ± 0,2
c0	2,16 ± 0,20	79 ± 1	8,8 ± 0,3
c2	2,80 ± 0,25	81 ± 1	8,2 ± 0,2

**Фрикционные характеристики.** Измерения значений коэффициента трения ( $f$ ) образцов дисперсно-наполненных адгезивов осуществлялись при фрикционном взаимодействии по поверхности оцинкованной стали и алюминия. На рис. 2 показаны зависимости  $f$  от пути трения  $S$  исследуемых адгезивов. Практически для всех исследованных образцов были характерны высокие значения коэффициента трения ( $f > 1$ ), возрастающие в процессе испытания, что указывает на соответствующее усиление адгезионного взаимодействия между контактирующими телами. Наибольшие значения  $f$  были у образцов адгезива СЭВА с 1,0 мас.% ММТ при трении как по оцинкованной стали, так и по алюминию. Значения коэффициента трения у образцов адгезива СЭВА с 1,0 мас.% ОММТ и СЭВА с 1,0 мас.% Т150 оказывались ниже, чем при трении по оцинкованной стали, и существенно ниже, чем у контрольного образца СЭВА. При трении по алюминию значения  $f$  у всех дисперсно-наполненных адгезивов были выше, чем у контрольного образца СЭВА.

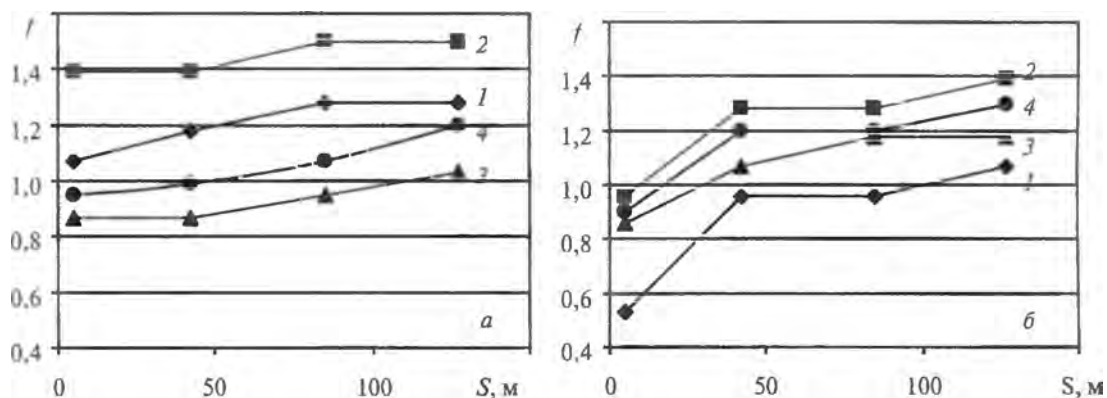


Рис. 2. Коэффициенты трения ( $f$ ) адгезивов по оцинкованной стали (а), по алюминию (б): 1 — СЭВА; 2 — СЭВА + 1,0 мас.% ММТ; 3 — СЭВА + 1,0 мас.% ОММТ; 4 — СЭВА + 1,0 мас.% Т150 в зависимости от пути трения  $S$

Наблюдались различные механизмы переноса частиц износа при трении по оцинкованной стали и алюминию. В случае трения адгезива по оцинкованной стали частицы износа полимера переносились на ее поверхность, распределяясь в виде полос (рис. 3, а). При трении адгезива по алюминию микрочастицы износа металла внедрялись в поверхность полимерного образца, которая темнела и приобретала металлический блеск. Металлические частицы износа с размерами от 2 до 10 мкм на поверхности образца адгезива можно было наблюдать с помощью оптического микроскопа (рис. 3, б). Таким образом, при трении по оцинкованной стали происходило интенсивное

изнашивание полимерного адгезива с переносом на поверхность металла частиц полимера и наполнителя. Очевидно, в случае введения в СЭВА в качестве наполнителя ОММТ и Т150 не достигалось хорошего межфазного взаимодействия между частицами наполнителя и полимером, в результате чего физически слабо связанные частицы способствовали облегчению проскальзывания полимера при трении по оцинкованной стали.

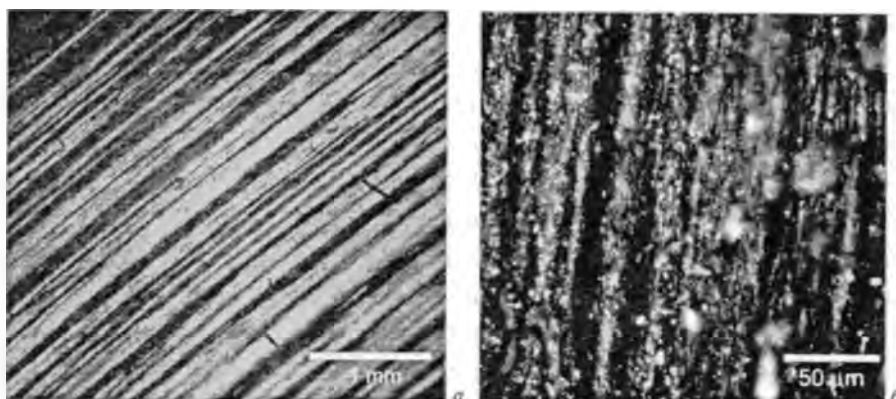


Рис. 3. Микроснимки поверхности оцинкованной стали с полосами перенесенного полимера (а) и поверхности полимерного адгезива (б) после трения по алюминию

**Механизмы адгезионного разрушения. Рентгеноструктурные исследования.** На рис. 4 представлены наиболее характерные рентгенограммы пленок рассматриваемых однокомпонентных композиций клеев-расплавов. Они содержат один интенсивный рефлекс с симметричным максимумом в области углов  $2\Theta \approx 20^\circ \div 22^\circ$ , а также аморфное гало в области  $2\Theta \approx 7^\circ \div 32^\circ$ . В образцах с наполнителем общий вид рентгенограмм существенно не изменялся, наблюдалось лишь небольшое изменение формы и интенсивности основного рефлекса. Результаты расчета основных рентгеноструктурных параметров приведены в табл. 3. Модифицирование наполнителями СЭВА приводило к некоторому снижению его степени кристалличности, межплоскостные расстояния кристаллической решетки изменялись незначительно. В исследованных образцах кристаллическая фаза представлена кристаллами с размерами 37,3–42,2 Å, при этом более мелкие кристаллы формировались у образцов СЭВА + ММТ.

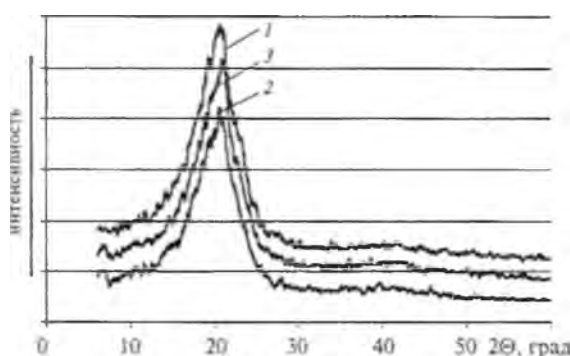


Рис. 4. Рентгенограммы образцов клеев-расплавов: 1 – СЭВА; 2 – СЭВА + ММТ 1,0 мас.%; 3 – СЭВА + ОММТ 1,0 мас.%

Табл. 3. Рентгеноструктурные параметры образцов клеев-расплавов

Образцы	Рентгеноструктурный параметр			
	$2\Theta$	$d, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	$\omega_c$
СЭВА	$20^\circ 79'$	4,27	40,4	0,13
СЭВА + ММТ 1,0 мас.%	$20^\circ 65'$	4,30	37,3	0,11
СЭВА + ОММТ 1,0 мас.%	$21^\circ 09'$	4,21	42,2	0,12

Влияние изменения надмолекулярной структуры образцов СЭВА на адгезионные характеристики клеевых соединений неоднозначно: увеличение степени кристалличности, уменьшение размеров кристаллов способствуют увеличению когезионной прочности клеевых соединений, в то же время известно, что значительное увеличение кристалличности СЭВА может снижать его адгезию к поверхностям склеиваемых субстратов. Проведенные ранее исследования показали, что наполнение адгезива на основе СЭВА углеродным наноматериалом (0,05—0,5 мас.%) приводило к увеличению прочности клеевых соединений до 35%, кроме того, у клеевых пленок отмечалось существенное изменение надмолекулярной структуры: увеличение степени кристалличности до 2 раз за счет увеличения количества мелких кристаллов в аморфной фазе [4]. По-видимому, увеличение прочности клеевых соединений из таких композиций (СЭВА с углеродным наноматериалом) определялось в первую очередь совершенствованием когезионной прочности клеевых пленок. Рассматриваемые в настоящей работе композиции СЭВА + ММТ характеризуются значительно большей адгезионной прочностью, влияние наполнителя на изменение надмолекулярной структуры менее выражено, из чего можно предположить, что в данном случае имеет место иной механизм совершенствования адгезионных характеристик.

*Исследования поверхностей разрушения.* При разрушении клеевых соединений металлов, стеклянных внахлестку, как правило, происходит адгезионный отрыв одной из пластин металла от клея-расплава, часть которого остается на поверхности другой пластины. В результате такого разрушения на поверхности клеевой пленки образуются макро- и микротяжи, которые можно наблюдать невооруженным глазом и при помощи микроскопии. Поверхности разрушения клеевых соединений, исследованные с помощью СЭМ, представлены на рис. 5, а, б. На снимках отчетливо видны образованные при разрушении клеевых соединений, тяжи клея-расплава, различающиеся формой и размерами. При разрушении клеевых соединений из исходного СЭВА формировались дугообразные тяжи шириной до 1 мм (рис. 5, а). В случае СЭВА, модифицированного 1,0 мас.%, формировались остроконечные тяжи, напоминающие равнобедренный треугольник с основанием около 500 мкм.

Дополнительно были рассмотрены клеевые соединения оцинкованной стали с алюминием, для которых разрушение проводили путем отслаивания. В таких случаях прочность связи адгезива с алюминием была существенно ниже, чем с оцинкованной сталью. Поверхности разрушения таких клеевых соединений исследовали с помощью оптического микроскопа в отраженном поляризованном свете (рис. 5, в, г). При расслаивании клеевых соединений из исходного СЭВА формировались преимущественно микротяжи округлой формы диаметром около 200 мкм или дугообразной формы (рис. 5, в). В случае СЭВА, модифицированного 1,0 мас.%, также могли образовываться тяжи округлой формы диаметром около 200 мкм. На отдельных участках были видны тяжи диаметром 50—80 мкм, при этом их количество на единице площади поверхности было существенно выше. Один из таких участков поверхности разрушения клеевых соединений показан на рис. 5, г. Из отмеченных результатов следует, что при формировании клеевых соединений из адгезива СЭВА с 1,0 мас.% ММТ формируется существенно большее количество адгезионноактивных центров. Следует отметить, что для адгезивов СЭВА с ОММТ не было отмечено изменения количества и размеров тяжей на поверхности разрушения клеевого соединения.

На рис. 6 приведены поверхности разрушения клеевых соединений из многокомпонентных адгезивов (модифицированных канифолью и полиэтиленовым воском). Поверхность разрушения клеевых соединений из многокомпонентных композиций, модифицированных высокодисперсным ММТ, содержит крупные развитые ветвевидные структуры, прочно прикрепленные к металлической поверхности субстрата (рис. 6, б). Исследования поверхностей разрушения при расслаивании клеевых соединений на основе композиционного СЭВА и листового алюминия в отраженном поляризованном свете с помощью оптического микроскопа показали, что характер и морфология тяжей на поверхности разрушения клеевого соединения из данных адгезивов имеют

существенные отличия (рис. 6, в, г). Для поверхностей разрушения клеевых соединений из дисперсно-наполненных адгезивов характерно формирование существенно большего количества более мелких тяжей, что свидетельствует об увеличении “точек” и соответственно площади контакта.

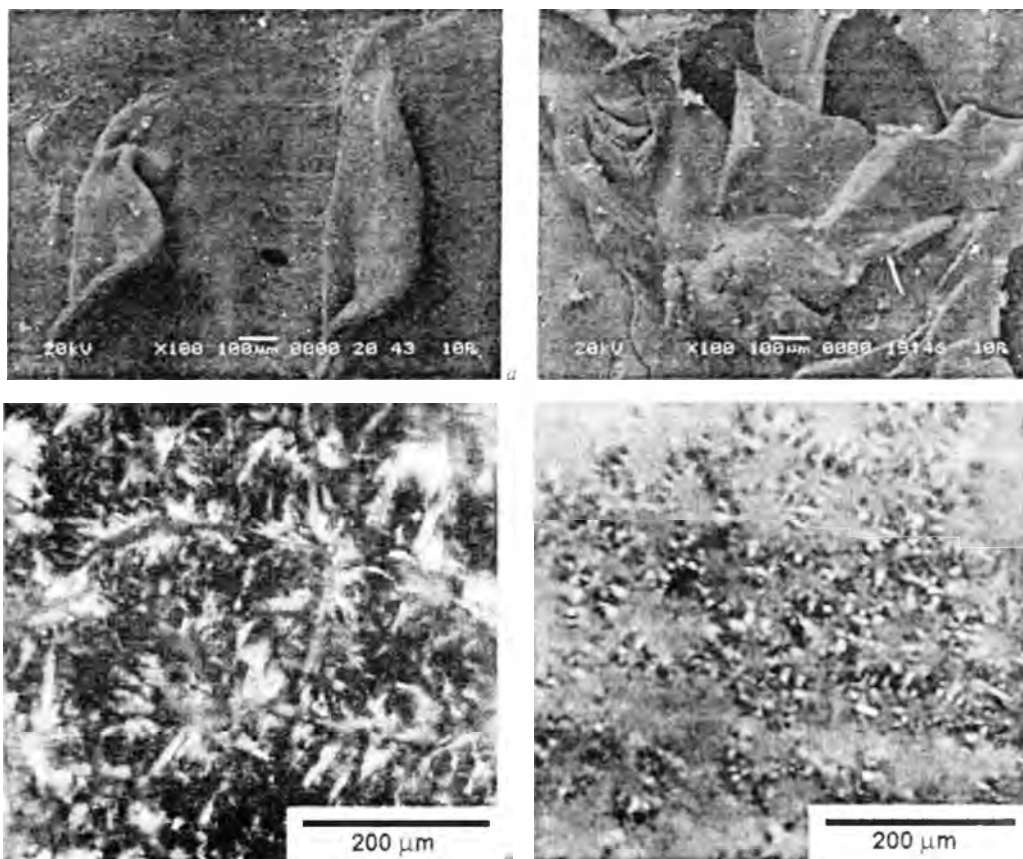


Рис. 5. СЭМ-изображения (а, б) и оптическая микроскопия (в, г) поверхностей разрушения клеевых соединений:  
а, в — адгезив СЭВА; б, г — адгезив СЭВА с 1,0 мас.% ММТ

*Электрофизические явления адгезионных взаимодействий.* Согласно электрической теории адгезии, предложенной Дерягиным Б. В., адгезионное взаимодействие реализуется путем контактной электризации, имеющей место при тесном соприкосновении адгезива и субстрата с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела [9]. Адгезив и субстрат в адгезионном соединении отождествляются с обкладками электрического конденсатора, а процесс разъединения адгезива и субстрата — с раздвижением обкладок конденсатора. Отслаивание адгезива от субстрата вызывает увеличение разности электрических потенциалов, которое обуславливает прочность адгезионного контакта [10]. Чем выше контактная разность потенциалов, тем значительнее электрические силы адгезии как в статическом, так и в динамическом контакте [11].

Эффективным способом регистрации происходящих при разрушении металлополимерного контакта электрофизических явлений, в частности, пространственного распределения поверхностного заряда является метод вибрирующего конденсатора. В то же время следует учитывать, что данным методом у диэлектриков измеряют их эффективную плотность поверхностного заряда, которая характеризует как величину поверхностного заряда, так и величину распределения объемного заряда [12]. Измерительный зонд и заряженная поверхность образца формируют обкладки конденсатора, диэлектриком в котором является воздух (воздушный зазор между зондом и образцом).

Для выполнения измерений были выбраны две серии образцов клеевых соединений: ОС—адгезив—фоторопласт и ОС—адгезив—Ал. В указанных клеевых соединениях адгезивами яв-



лялись исходный СЭВА, СЭВА с 1,0 мас.% ММТ и СЭВА с 1,0 мас.% ОММТ. Такие адгезивы характеризуются различной прочностью адгезионной связи с склеиваемыми субстратами. Так для случая ОС—адгезив—ОС прочность клеевых соединений при сдвиге была 1,8; 3,6; 2,5 МПа соответственно (рис. 1, а).

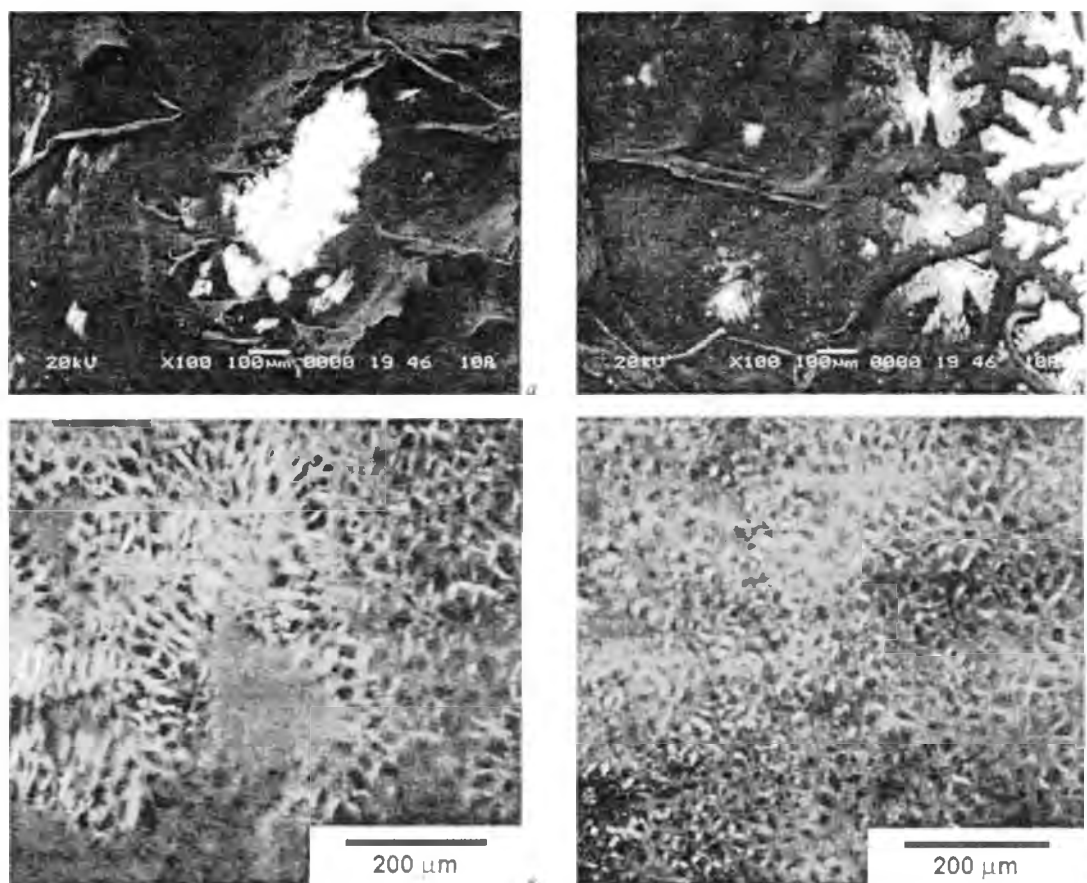


Рис. 6. СЭМ-изображения (а, б) и оптическая микроскопия (в, г) поверхностей разрушения клеевых соединений: а, в — b0; б, г — адгезив b2

На рис. 7, а—в показано распределение поверхностного потенциала у образцов клеевых соединений непосредственно после отслаивания фторопласта. Следует отметить, что прочность связи рассматриваемых адгезивов с фторопластом была невелика, поэтому после расслаивания таких клеевых соединений отсутствовали какие-либо деформации поверхности адгезива или формирование тяжей, визуально поверхность выглядела гладкой. Для образца из исходного СЭВА было характерно практически равномерное распределение поверхностного заряда на уровне порядка 200 мВ, за исключением двух небольших пиков с зарядом до 326 мВ. Следует отметить, что участки образцов с отрицательными значениями потенциала, как правило, располагались по краям разрушенного клеевого соединения и соответствовали металлическому материалу субстрата. В случае адгезива СЭВА с 1,0 мас.% ММТ участки с поверхностным потенциалом до 344 мВ становились преобладающими. У адгезива СЭВА с 1,0 мас.% ОММТ площадь участков с максимальными значениями поверхностного потенциала снизилась и появились участки с потенциалом до 200 мВ.

На рис. 7, г—е показано распределение поверхностного потенциала у образцов клеевых соединений ОС—адгезив—Ал сразу после отслоения алюминия. В рассматриваемой серии клеевых соединений наименьшая прочность адгезионной связи, как правило, была у алюминия с адгезивом. При расслаивании таких клеевых соединений происходила деформация поверхностных слоев адгезива, что проявлялось в формировании системы описанных ранее тяжей различных форм и раз-



меров (рис. 5, *в*, *г*). У образца клеевого соединения из исходного СЭВА максимальный потенциал до 330 мВ занимал около 1/4 части общей поверхности. У образца клеевого соединения СЭВА с 1,0 мас.% ММТ максимальные значения потенциала (до 345 мВ) были равномерно распределены по всей поверхности. А для образца СЭВА с 1,0 мас.% ОММТ максимальный потенциал расположен приблизительно на половине поверхности.

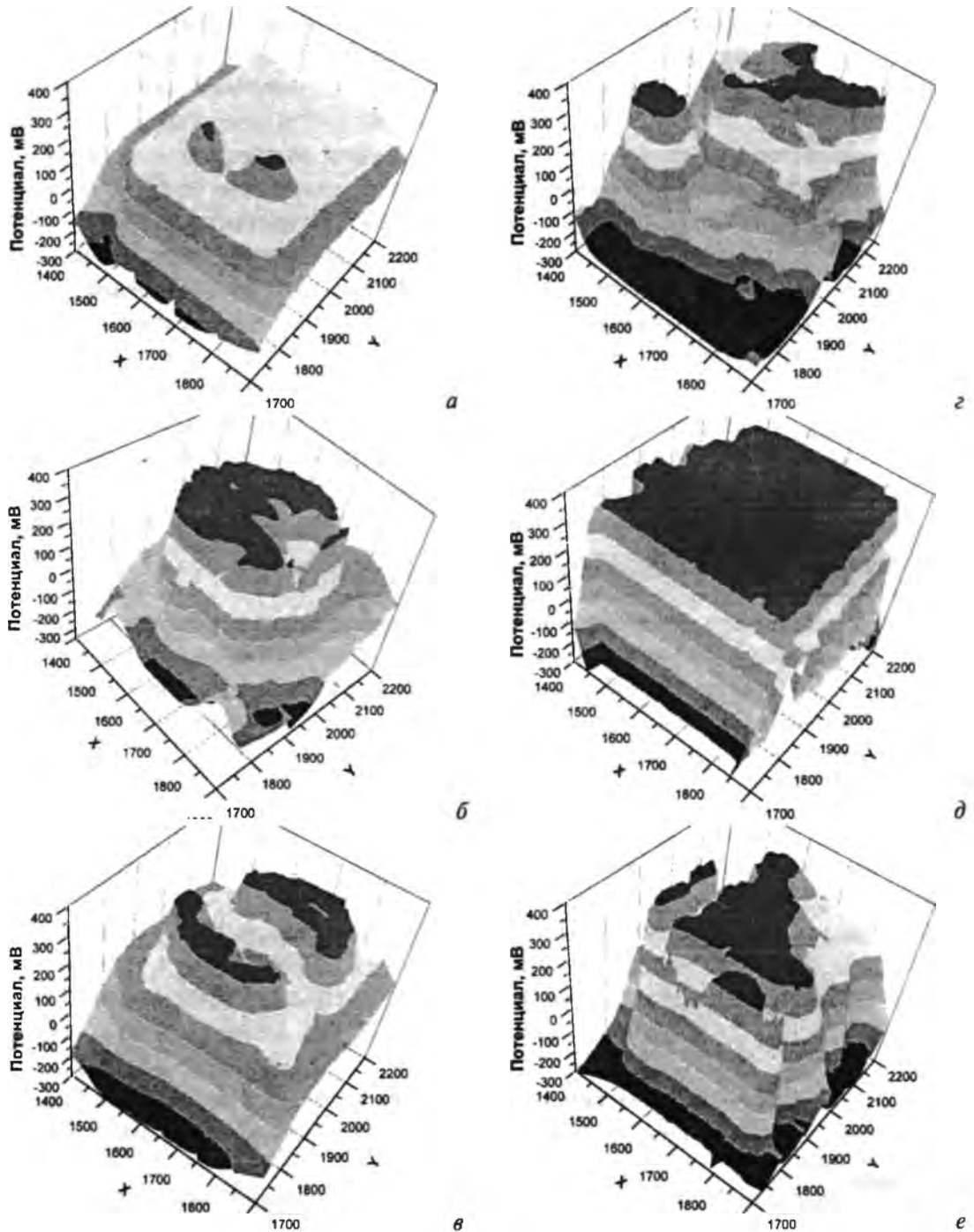


Рис. 7. Визуализация распределения поверхностного потенциала у образцов клеевых соединений после отслаивания фторопласта (*а*, *б*, *в*) и алюминия (*г*, *д*, *е*): *а*, *г* — адгезив СЭВА; *б*, *д* — адгезив СЭВА + 1,0 мас.% ММТ; *в*, *е* — адгезив СЭВА + 1,0 мас.% ОММТ

Таким образом, результаты измерения контактной разности потенциалов образцов клеевых соединений хорошо коррелируют с их адгезионной прочностью. Образцы с более высокой адгези-

онной прочностью обладают большими значениями поверхностного потенциала на значительных участках поверхности образцов.

**Заключение.** Установлено существенное (до двух раз в сравнении с немодифицированным СЭВА) увеличение прочности клеевых соединений при сдвиге из композиций на основе СЭВА, модифицированных монтмориллонитом с удельной площадью поверхности 65,2 м<sup>2</sup>/г. Введение монтмориллонита в состав многокомпонентных клеев-расплавов также позволяло увеличивать на 30—50% прочность клеевых соединений при сдвиге, что в свою очередь в ряде случаев могло способствовать снижению содержания отдельных низкоплавких компонентов (канифоли), а следовательно, повышению температуры размягчения и уменьшению времени схватывания клеевых композиций.

Модифицирование адгезивов на основе СЭВА монтмориллонитом привела к увеличению их фрикционных характеристик при трении по оцинкованной стали и алюминию. У образцов адгезивов СЭВА с органномодифицированным монтмориллонитом и частицами диоксида кремния Т150 значения коэффициента трения снижались при трении по оцинкованной стали и увеличивались при трении по алюминию. Такие различия могут быть объяснены разными механизмами переноса частиц износа при фрикционном взаимодействии адгезивов с оцинкованной сталью и алюминием.

Методом оптической микроскопии показано, что поверхность разрушения клеевого соединения из адгезива, модифицированного монтмориллонитом, характеризуется наличием большого количества мелких тяжей, в то время как поверхность разрушения клеевого соединения из исходного адгезива характеризуется существенно более крупными тяжами. Это свидетельствует о том, что при формировании клеевых соединений из дисперсно-наполненных адгезивов формируется большее количество адгезионно активных центров и, как результат, площадь общего контакта увеличивается.

Разрушение адгезионных контактов в металлополимерных соединениях сопровождается характерными электрофизическими явлениями. Методом вибрирующего конденсатора показано, что на поверхности разрушения клеевых соединений образуется значительный поверхностный потенциал. Чем больше прочность металлополимерного адгезионного соединения, тем выше поверхностный потенциал при его разрушении.

### Литература

1. **Handbook of Adhesion Technology:** ed by Lucas F. M. da Silva, Andreas Ochsner, Robert D. Adams. — Springer. — 2011
2. **Martinez-Garcia A.** Improved Adhesion of EVAs with Different Vinyl Acetate Contents Treated with Sulfuric Acid // *Journal of Adhesion Science and Technology*. — 2004 (18), no. 9, 967—982
3. **Park Y.-J., Joo H.-S., Kim H.-J., and Lee Y.-K.** Adhesion and Rheological Properties of EVA-Based Hot-Melt Adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. — 2006 (26), no. 8, 571—576
4. **Sviridenok A., Krautsevich A., Makarenko O., and Voina V.** Structure and Adhesive Properties of Nanocomposites Based on Functionalized Nanofillers // *Acta Mechanica et Automatica*. — 2011 (5), no. 4, 105—109
5. **Girija B. G., Sailaja R. N., Biswas S., and Deepthi M. V.** Mechanical and Thermal Properties of EVA Blended with Biodegradable Ethyl Cellulose // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2011 (116), no. 2, 1044—1056
6. **Lee J.-J., Song Y.-H., Lim S.-K., and Park D.-S.** Effect of Composition of EVA-Based Hot-Melt Adhesive on Adhesion Strength // *Journal of Adhesion and Interface*. — 2010 (11), no. 4, 155—160
7. **Торосян Ю. В.** Разработка технологии производства обуви с использованием клеевых композиций повышенной экологичности: автореферат диссертации — 2011

8. **Zharin A. L.** Contact Potential Difference Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping // Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology (edited by B. Bhushan). — Springer Heidelberg Dordrecht London New York. — 2010, 687—720
9. **Дерягин Б. В., Кротова Н. А.** Электрическая теория адгезии (прилипания) пленок к твердым поверхностям и ее экспериментальное обоснование // Успехи физических наук. — 1948 (36), № 3, 387—406
10. **Способ контроля адгезионной прочности покрытия:** патент SU 1392463, МПК G01N 19/04 / Санников А. А. и др.
11. **Sviridenok A. I., Klimovich A. F., and Kestelman V. N.** Electrophysical Phenomena in the Tribology of Polymers. — Gordon and Breach Science Publishers. — 1999
12. **Вершина Г. А., Жарин А. Л., Тявловский А. К.** Исследование накопления заряда статического электричества на поверхности изделий из фторопласта-4 методом вибрирующего конденсатора // Наука и техника. — 2012, № 1, 26—32

*Поступила в редакцию 18.03.13.*

Sviridenok A. I., Zharin A. L., Krautsevich A. U., and Tyavlovsky A. K. **Influence of the High Dispersion Filler on the Adhesion and Friction Properties of Ethylene with Vinyl Acetate.**

Modification of adhesive based on ethylene copolymer with vinyl acetate montmorillonite leads to essential increase of the adhesion strength of a glue joint with metal surfaces. Correlation of static (glue joint) and dynamic (frictional interaction) adhesion was confirmed. Adhesion increase of metal-polymer joint is accompanied by surface potential increase, determined by the modified method of Zisman—Kelvin.

**Keywords:** ethylene with vinyl acetate, silicates, adhesion, friction, metal-polymer contact, electrophysical phenomena.