

УДК 665.939.57

Х. С. Абзальдинов, А. Н. Садова, Р. С. Яруллин

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Ключевые слова: клеи, адгезионная прочность, низкомолекулярный полиэтилен, полиакриловая кислота, ϵ -капролактан, липкоген, мел.

Исследованы адгезионные свойства клеевых композиций на основе низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ), содержащих полимерные комплексы полиакриловой кислоты, липкоген и наполнитель. Показано, что оптимальным комплексом свойств обладает композиция, содержащая НМПЭ-3 (100 м.ч.), полимерный комплекс ПАК:КЛ 2:1 м.ч. (10 м.ч.), канифоль (5 м.ч.) и наполнитель мел (15 м.ч.).

Keywords: adhesives, adhesion strength, low molecular weight polyethylene, polyacrylic acid, ϵ -caprolactam, stickiness agent, chalk.

The adhesion properties of adhesive compositions based on low molecular weight polyethylene (LMPE) containing complexes of polyacrylic acid, stickiness agent and filler were studied. It is shown that the optimum combination of properties has a composition comprising LMPE -3 (100 pph) polymer complex PAA:CL 2:1 pph (10 pph), rosin (5 mp) and filler chalk (15 pph).

Введение

Как известно [1], одним из способов удешевления акриловых адгезивов может быть создание композиций на их основе.

В этой связи вызывают большой интерес побочные продукты производства высокомолекулярного полиэтилена, так называемые низкомолекулярные полиэтилены (НМПЭ). Этот олигомер обладает такими свойствами, как химическая инертность, нетоксичность, высокая температура кипения. Вместе с тем в настоящий момент область применения этих отходов производства ограничена. Известно использование НМПЭ в качестве адгезионных покрытий-смазок, применяемых для защиты от коррозии строительных конструкций и оборудования [2].

В работе [1] показано существенное возрастание липкости адгезионноактивных композиций на основе НМПЭ и полимерных комплексов по сравнению с индивидуальными соединениями.

В связи с этим актуальной задачей является дальнейшее исследование свойств полученных клеевых материалов и поиск путей их практического применения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны низкомолекулярный полиэтилен марки 2 (НМПЭ-2) и низкомолекулярный полиэтилен марки 3 (НМПЭ-3), свойства которых представлены в таблице 1.

Модификация низкомолекулярных полиолефинов проводилась полимерными комплексами полиакриловой кислоты и ϵ -капролактама (ПАК-КЛ) [3], полученными блочной радикальной полимеризацией акриловой кислоты в среде ϵ -капролактама при исходных молярных соотношениях компонентов 1:1, 2:1 и 3:1 в присутствии инициатора – динитрилазобисизомаасляной кислоты

(ДАК). Температура полимеризации 69 ± 1 °С, длительность процесса – 120 мин.

Таблица 1 - Свойства низкомолекулярных полиолефинов

Марка	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
НМПЭ-2	1700	0,40 $\pm$ 0,02	80-85
НМПЭ-3	3000	0,50 $\pm$ 0,02	90-100

В качестве липкогена использовалась канифоль сосновая (ГОСТ 19113-84).

Композиция наполнялась тонкодисперсным мелом марки М-15 (ТУ 5743-020-05346453-2008).

Смешение НМПЭ с другими компонентами проводилось на лабораторных микровальцах при температуре 80-100 °С в течении 5-7 мин.

Нанесение клеевой композиции на субстраты (бумага этикеточная по ГОСТ 7625-86 и металлические пластины из стали Ст-3) осуществлялось при помощи шпателя с последующим прикатыванием обрезиненным металлическим роликом с усилием 1 кгс.

В качестве методов оценки разрабатываемой композиции были выбраны адгезионная прочность при отслаивании к различным субстратами и водостойкость.

Адгезионная прочность при отслаивании (в кгс/см) определялась в соответствии с ГОСТ 28966.2-91.

Водопоглощение клеевых композиций в холодной воде определялось по ГОСТ 4650-80.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе была исследована адгезионная прочность при нормальном отрыве разработанных композиций на основе НМПЭ-3 с оптимальными показателями липкости к субстратам различной природы [1]. Количество полимерного комплек-

са варьировалось в диапазоне от 0 до 20 масс. частей на 100 масс. частей низкомолекулярного полиэтилена. На графиках (рис. 1) наблюдается экстремальный характер зависимостей адгезионной прочности от содержания ПАК:КЛ в композиции, причем максимальные значения адгезионного показателя достигаются при концентрации полимерного комплекса 8-12 масс. частей.

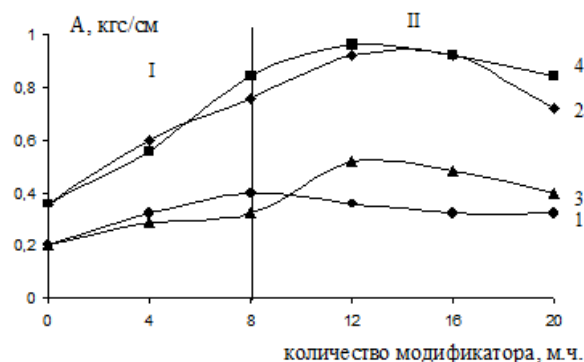


Рис. 1 – Зависимость разрушающего напряжения при отслаивании модифицированных композиций от количества модификатора: 1 – НМПЭ-3+ПАК:КЛ(2:1 м.ч.), “бумага-бумага”, 2 – НМПЭ-3+ПАК:КЛ(2:1 м.ч.), “бумага-металл”, 3 – НМПЭ-3+ [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.], “бумага-бумага”, 4 – НМПЭ-3+ [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.], “бумага-металл”. I, II – адгезионный, и когезионный по адгезиву характер разрушения соответственно

Подобная концентрационная зависимость адгезионной прочности хорошо согласуется с ранее полученными результатами по липкости и другим свойствам адгезионноактивной композиции на основе полимерных комплексов [1,4,5] к бумаге и металлу. Анализ характера разрушения системы бумага – клей – бумага и бумага – клей – металл показал, что до достижения концентрационного экстремума преобладает адгезионный тип отрыва. При содержании полимерного комплекса в НМПЭ-3 выше 12 масс. частей наблюдается когезионное разрушение при небольших значениях адгезионной прочности. Очевидно, это может быть связано со снижением прочностных показателей самой клеевой композиции, являющейся следствием несовместимости ее компонентов при превышении определенных соотношений. Среди других причин ослабления когезионных сил ряд исследователей называют также присутствие в полимерных клеях внутренних напряжений [6], которые, вследствие разницы коэффициентов линейного расширения полимеров и металлов, концентрируются в основном на границе раздела их фаз. Для снижения внутренних напряжений и повышения, таким образом, адгезионных характеристик можно использовать тонкодисперсные наполнители [6]. В настоящей работе в адгезионную композицию на основе НМПЭ-3, ПАК:КЛ и канифоли в качестве наполнителя вводили тонкодисперсный мел, который наряду со снижением внутренних напряжений предназначался для уменьшения стоимости и придания клеевой системе определенной цветности.

Анализ зависимостей адгезионной прочности композиции к различным подложкам от содержания в них мела (рис. 2) показал, что оптимальные свойства достигаются при концентрации наполнителя 15-20 масс. частей. Характер разрушения при этом меняется с когезионного по адгезиву (рис. 1) на когезионный по бумаге (рис. 2), при незначительном увеличении значений адгезионной прочности при нормальном отрыве.

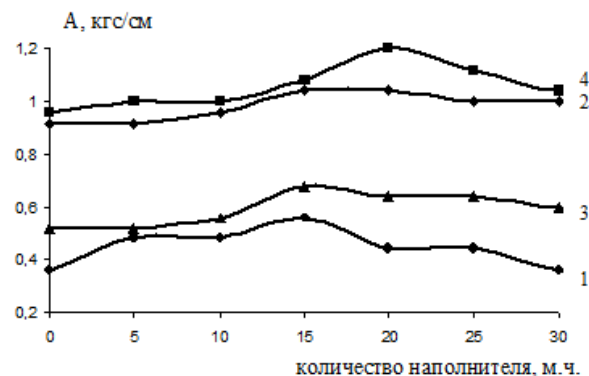


Рис. 2 – Зависимость разрушающего напряжения при отслаивании модифицированных (содержание модификатора 12 м.ч.) композиций от количества наполнителя мела: 1 – НМПЭ-3+ПАК:КЛ(2:1 м.ч.), “бумага-бумага”, 2 – НМПЭ-3+ПАК:КЛ(2:1 м.ч.), “бумага-металл”, 3 – НМПЭ-3+ [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.], “бумага-бумага”, 4 – НМПЭ-3+ [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.], “бумага-металл”

Обращает на себя внимание то, что показатели адгезии в системе бумага-металл практически в интервале всех концентрационных значений превышают аналогичные данные для системы бумага-бумага (рис. 1, 2). Большую роль в данном эффекте, очевидно, играет адгезионное взаимодействие между карбоксильными группами композиции и стальной поверхностью субстрата. Можно также предположить, что основное взаимодействие этих типов групп полимерного комплекса происходит с окисной пленкой металлического субстрата с образованием ионных связей. Из литературных источников известно [7,8], что данный вид связи чаще всего возникает именно при контакте металлов с карбоксил- или гидроксилсодержащими полимерами.

Таким образом, проведенные исследования позволили оптимизировать состав адгезионноактивной композиции и рекомендовать ее для использования в качестве строительных мастик, основ для этикеточных клеев и составов для нанесения на полимерные пленки. Свойства оптимизированных композиций приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства оптимизированных адгезионноактивных композиций

Показатели	Состав композиций	
	1	2
1. Липкость, сек. - для системы “бумага-бумага” - для системы бумага-металл”	18,5 14,0	18,8 13,6
2. Адгезионная прочность при отслаивании, кгс/см		
- для системы “бумага-бумага”	0,48	0,68
- для системы “бумага-металл”	0,96	1,08
3. Характер разрушения при отслаивании		
- для системы “бумага-бумага”	когез. по адгезиву	когез. по бумаге
- для системы “бумага-металл”	когез. по адгезиву	когез. по бумаге
4. Водопоглощение, %	0,12	0,18
1 – НМПЭ-3 (100 м.ч.), [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.] (12 м.ч.) 2 - НМПЭ-3 (100 м.ч.), [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.] (12 м.ч.), мел (15 м.ч.)		

Выводы

1. Разработана адгезионноактивная композиция на основе низкомолекулярного полиэтилена и полимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты и ε-капролактама.

2. Показано, что оптимальным комплексом свойств обладает композиция, содержащая НМПЭ-3 (100 м.ч.), полимерный комплекс ПАК:КЛ 2:1 м.ч. (10 м.ч.), канифоль (5 м.ч.) и мел (15 м.ч.).

Литература

1. Абзальдинов Х.С., Садова А.Н. Влияние модифицирующих добавок на липкость клеевых композиций на основе низкомолекулярных полиолефинов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №20. С. 132-135
2. Искандеров Р.А. Антикоррозионные покрытия-смазки и мастики на основе низкомолекулярного полиэтилена: автореф. дисс. ...канд. техн. наук. Казань, 2002. 20 с.
3. Бударина Л.А., Садова А.Н., Суханов П.П. Полимеризация акриловых кислот в присутствии азотсодержащих комплексообразователей: монография. Казань: Казан. гос. технолог. ун-т, 2009. 193 с.
4. Абзальдинов Х.С., Садова А.Н. Исследование адгезионов для получения многослойных пленочных материалов полиэтилен-алюминиевая фольга-лавсан // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 5. С. 282-284
5. Абзальдинов Х.С., Садова А.Н. Использование полимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты в качестве модификаторов антикоррозионных покрытий // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 5. С. 288-290
6. Калнинь М.М., Малерс Л.Я. Адгезионное взаимодействие полиэтилена, содержащего адсорбирующие наполнители, со сталью в условиях контактного термоокисления с точки зрения формальной кинетики // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. А 30. № 5. С. 1114-1119
7. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1976. 504 с.
8. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология. М.: Мир, 1991. 484 с.

© **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **А. Н. Садова** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры; **Р. С. Яруллин** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.