

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 – динитрилаазобисизомасляной кислоты (ДАК). Температура полимеризации 69 ± 1 °С, длительность процесса – 120 мин. Таблица 1 - Свойства низкомолекулярных полиолефинов

Марка	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³
НМПЭ-2	1700	$0,40 \pm 0,02$
НМПЭ-3	3000	$0,50 \pm 0,02$

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 комплекса 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 мас. 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.	2.
Липкость, сек.	для системы “бумага-бумага”	18,5	14,0	18,8	13,6
Адгезионная прочность при отслаивании, кгс/см	для системы “бумага-бумага”	0,48	0,68		
	для системы “бумага-металл”	0,96	1,08		
Характер разрушения при отслаивании	для системы “бумага-бумага”	когез. по адгезиву	когез. по бумаге		
	для системы “бумага-металл”	когез. по адгезиву	когез. по бумаге		
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.).