

Х. С. Абзальдинов, А. Н. Садова

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЛИПКОСТЬ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Ключевые слова: клеи, липкость, низкомолекулярный полиэтилен, полиакриловая кислота, ϵ -капролактан.

Разработана клеевая композиция на основе низкомолекулярного полиэтилена, модифицированная полимерными комплексами полиакриловой кислоты и липкогенами. Исследовано влияние состава и концентрации полимерного комплекса на липкость.

Keywords: adhesives, stickiness, low molecular weight polyethylene, polyacrylic acid, ϵ -caprolactam.

An adhesive composition based on a low molecular weight polyethylene modified by polymer complexes of polyacrylic acid and stickiness agents was developed. The influence of the composition and concentration of the polymer complex on the stickiness were studied.

Введение

Разработка современных материалов с повышенной липкостью к субстратам различной природы является одной из основных задач науки о полимерных адгезивах.

Анализ многочисленных изобретений, касающихся клеевых композиций, позволяет выделить три основные группы адгезивов:

- клеи на основе натурального каучука;
- материалы на базе синтетических каучуков;
- акрилатные адгезивы.

В данной классификации особое место занимают клеи на основе акриловых сополимеров вследствие их повышенной тепло- и термостабильности, стойкости к ультрафиолетовому излучению и прозрачности. Однако значительная стоимость этих материалов существенно ограничивает область их применения. Проблема удешевления акриловых адгезивов может быть решена их использованием в композициях.

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 [1].

В связи с этим актуальной задачей является разработка на основе вышеназванных компонентов адгезионноактивных композиций с последующим использованием их в качестве липких клеев для различных материалов.

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.

Таблица 1 - Свойства низкомолекулярных полиолефинов

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

Модификация низкомолекулярных полиолефинов проводилась полимерными комплексами полиакриловой кислоты и ϵ -капролактама (ПАК-КЛ) [2], 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 – динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК). Температура полимеризации 69±1 °С, длительность процесса – 120 мин.

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

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.

Липкость (в секундах) определялась по времени полного отслаивания клеевого соединения от субстрата, закрепленного в зажимах разрывной машины марки 2001-Р, при приложенном усилии 1 кгс.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе были определены оптимальные составы полимерного комплекса для композиции на основе НМПЭ-2 и НМПЭ-3. Анализ зависимостей липкости композиции к бумаге от количества комплексносвязанного модификатора (рис. 1) показал, что с возрастанием содержания кислоты в полимерном комплексе адгезионные свойства увеличиваются.

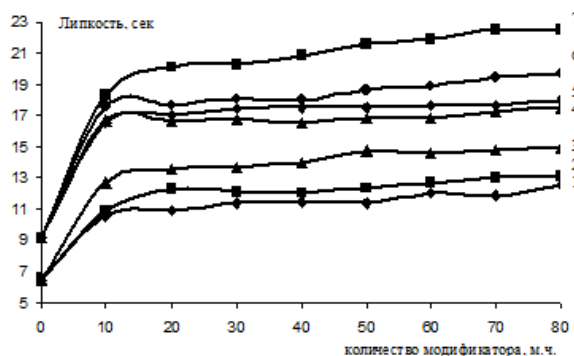


Рис. 1 – Зависимость липкости модифицированных композиций от количества модификатора (адгезионная система “бумага-бумага”): 1 – НМПЭ-2+модификатор ПАК:КЛ (1:1 м.ч), 2 – НМПЭ-2+ модификатор ПАК:КЛ (3:1 м.ч), 3 – НМПЭ-2+ модификатор ПАК:КЛ (2:1 м.ч), 4 – НМПЭ-3+ модификатор ПАК:КЛ (1:1 м.ч), 5 – НМПЭ-3+ модификатор ПАК:КЛ (3:1 м.ч), 6 – НМПЭ-3+ модификатор ПАК:КЛ (2:1 м.ч), 7 – НМПЭ-3+ модификатор [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.]

Подобный эффект можно связать с высокой адгезионной активностью карбоксильных групп, который широко известен из литературных источников [3,4]. Вместе с тем, повышение содержания акриловой кислоты в исходной смеси мономеров полимерного комплекса до соотношения АК:КЛ 3:1 ведет к снижению липкости. Значения данной характеристики полимеров во многом зависят от концентрации в них гибкоцепных молекул, которые в свою очередь при ориентации и взаимодействии друг с другом и с субстратом, образуют каркасоподобные структуры, обеспечивающие высокие адгезионные свойства соединений и противодействующие силам, стремящимся разрушить адгезионный контакт. По-видимому, с ростом содержания акриловой кислоты и соответственно уменьшением комплексобразователя – лактама, возрастает количество жесткоцепных макромолекул в полимерном комплексе, что подтверждается данными по температурам стеклования ПК ПАК:КЛ, синтезированных при различных соотношениях исходных мономеров [2]. Кроме того, композиции на основе более вязкого НМПЭ-3 (см. таблицу 1) обладают и более высокими значениями липкости. Это хорошо согласуется с работами Воюцкого и Марголиной [5], представлявшими данный показатель как самостоятельную реологическую характеристику, который напрямую зависит от молекулярной массы и вязкости. Известно также, что повышать значения липкости можно введением специальных веществ, таких как терпеновые смолы, различные виды фенолальдегидных смол и т.д. В данной работе в качестве липкогена использовалась канифоль, вводимая в композицию в различных количествах. Предварительные исследования позволили остановить выбор на композиции с соотношением липкогена к полимерному комплексу 50:100 масс. частей, так как она обладала наибольшими значениями адгезионной прочности и липко-

сти. На кривых, представленных на рис. 1 видно, что при содержании уже 10 масс. частей полимерного комплекса и канифоли происходит значительный (почти в 2 раза) рост липкости адгезионной композиции к бумаге. Последующее увеличение концентрации ПК вызывает лишь незначительное изменение свойств, что, очевидно, связано со стабилизацией реологических характеристик исследуемой системы.

Исходя из анализа полученных результатов, наиболее перспективной является композиция на основе НМПЭ-3 (100 масс. ч.) и полимерного комплекса ПАК-КЛ (10-20 масс. ч.), модифицированная канифолью, что также подтверждается аналогичными исследованиями на адгезионной системе “бумага-металл” (рис. 2).

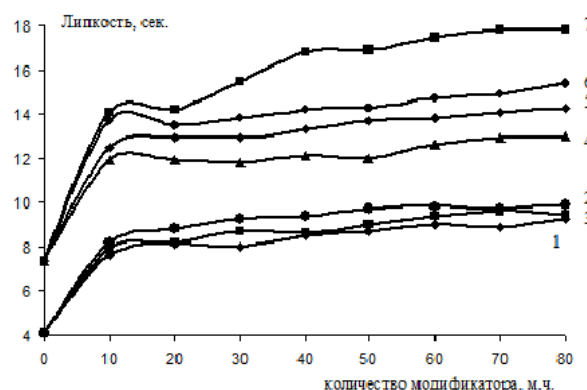


Рис. 2 – Зависимость липкости модифицированных композиций от количества модификатора (адгезионная система “бумага-металл”): 1 – НМПЭ-2+модификатор ПАК:КЛ (1:1 м.ч), 2 – НМПЭ-2+ модификатор ПАК:КЛ (3:1 м.ч), 3 – НМПЭ-2+ модификатор ПАК:КЛ (2:1 м.ч), 4 – НМПЭ-3+ модификатор ПАК:КЛ (1:1 м.ч), 5 – НМПЭ-3+ модификатор ПАК:КЛ (3:1 м.ч), 6 – НМПЭ-3+ модификатор ПАК:КЛ (2:1 м.ч), 7 – НМПЭ-3+ модификатор [(ПАК:КЛ (2:1 м.ч)):канифоль 100:50 м.ч.]

Следует обратить внимание на более высокие значения липкости адгезионноактивной композиции в однородной системе (бумага-бумага) по сравнению со смешанной. Согласно представлениям механической теории, любое адгезионное взаимодействие сопровождается внедрением адгезива в поры, каналы и щели субстрата [6], создавая при этом предпосылки для повышения адгезионных показателей. Исходя из этого, липкость разработанной композиции к высокоразвитому рельефу поверхности бумаги превосходит аналогичные показатели в системе “бумага-металл”.

Выводы

1. Разработана клеевая композиция на основе низкомолекулярного полиэтилена, модифицированная полимерными комплексами на основе полиакриловой кислоты и ϵ -капролактама.
2. Показано, что наибольшими значениями липкости обладает композиция, содержащая

НМПЭ-3 (100 м.ч.), полимерный комплекс ПАК:КЛ 2:1 м.ч. (10 м.ч.) и канифоль (5 м.ч.).

Литература

1. Искандеров Р.А. Антикоррозионные покрытия-смазки и мастики на основе низкомолекулярного полиэтилена: автореф. дисс. ...канд. техн. наук. Казань, 2002. 20 с.
2. 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.
3. Абзальдинов Х.С., Садова А.Н. Исследование адгезивов для получения многослойных пленочных материалов полиэтилен-алюминиевая фольга-лавсан // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 5. С. 282-284
4. 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
5. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1976. 504 с.
6. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология. М.: Мир, 1991. 484 с.

© **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии пластических масс КНИТУ, abzaldinov@mail.ru;
А. Н. Садова – канд. техн. наук, доцент той же кафедры.