

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 <sup>3</sup>	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 – динитрилаазобисизомасляной 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 каркасообразные структуры, обеспечивающие высокие адгезионные свойства соединений и противодействующие силам, стремящимся разрушить адгезионный контакт. По-видимому, с ростом содержания акриловой кислоты и соответственно уменьшением комплексообразователя – 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 липкости. 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  $\epsilon$ -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.).