

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ И ПОЛИЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА

© 2021 г. А. В. Костюк^а, Н. М. Смирнова^а, С. В. Антонов^а, С. О. Ильин^{а,*}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: s.o.ilyin@gmail.com

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 17.11.2020 г.

Принята к публикации 15.12.2020 г.

Получены полимерные клеи-расплавы на основе полиэтиленвинилацетата, полиэтиленового воска и ароматических нефтеполимерных смол, различающихся степенью гидрирования ароматических групп (от 0 до 37%). Содержание полиэтиленвинилацетата изменяли от 30 до 80%, а концентрацию других компонентов клея – в пределах 10–35%. Детально исследована реология компонентов клея и смесевых композиций, а также определены адгезионные характеристики клеев. Установлено, что использование негидрированной смолы приводит к высоким адгезионным показателям клея, но придает ему вязкопластичность. Применение гидрированной смолы обеспечивает лучшие реологические свойства клея, но для достижения хороших адгезионных характеристик в этом случае необходимо повышенное содержание полиэтиленвинилацетата.

DOI: 10.31857/S2308112021030081

ВВЕДЕНИЕ

Полимерный клей-расплав – это термопластичный клей, который образует адгезионное соединение при нагревании вследствие плавления и перехода в вязкотекучее состояние, а при последующем охлаждении снова твердеет с сохранением сформированного контакта [1]. В настоящее время клеи-расплавы широко используют во многих отраслях промышленности [2]. Например, термоклей на основе полиолефинов служат для склеивания гладких полиуретановых и металлических поверхностей [3]. Полиуретановые клеи-расплавы чаще всего применяют в мебельной промышленности, они стойки к высокой влажности, работают в широком диапазоне температур и позволяют склеивать металл с металлом [4, 5]. Однако более универсальны клеи-расплавы на основе статистических сополимеров этилена и винилацетата – полиэтиленвинилацетата (ПЭВА), которые используют для склеивания дерева, плотной бумаги, нетканых материалов, легких металлов и пластика, для изготовления матрасов, в упаковочной и мебельной промышленности, а также подходят для временной фиксации деталей во время сборки различных конструкций [6, 7]. Клеи-расплавы характеризуются высокой экологичностью благодаря отсутствию в составе рас-

творителей, морозостойкостью, простотой в применении и экономичностью.

В состав клея-расплава может входить несколько компонентов: полимерная основа, пластификатор, усилители адгезии и липкости, антиоксидант, парафин или воск и твердый наполнитель [8]. Полимерная основа, представляющая собой высокомолекулярный полимер, является главным компонентом клея-расплава, который придает адгезиву хорошие механические свойства [9]. Наиболее широко используют полиэтилен, полиэтиленвинилацетат, полиамид, полиизобутилен, поливинилбутираль, полиуретан и некоторые другие полимеры [10, 11]. Пластификаторами служат, как правило, сложные эфиры, например диоктилсебацат [12], полимеры с низкой молекулярной массой, такие как полиизобутилен [13, 14], полибутилен [15, 16] и полидиметилсилоксан [17, 18], хлорированные парафины, а также минеральные и растительные масла [19]. Пластификаторы снижают вязкость расплавленного клея, повышают эластичность швов, а также показатели морозоустойчивости и смачивания [20, 21]. Адгезионные добавки нужны для увеличения липкости клея и улучшения смачивания им поверхности, для уменьшения вязкости расплава клея и иногда для снижения температуры плавления [22, 23]. В качестве усилителей липкости применяют

как синтетические [24], так и природные смолы (асфальтено-смолистые соединения, канифоль, терпены и их производные) [25, 26]. Синтетические смолы характеризуются меньшей стоимостью, хорошей воспроизводимостью свойств и широким ассортиментом, обеспечивающим возможность выбора смолы, совместимой с модифицируемой полимерной основой [27]. Среди синтетических смол, используемых для улучшения липкости адгезивов, выделяют инден-кумароновые [28], фенолформальдегидные [29], а также нефтеполимерные смолы, подразделяющиеся в свою очередь на алифатические и ароматические, причем как те, так и другие могут быть гидрированы [30, 31]. Твердые наполнители (древесная мука, оксиды магния, цинка, тальк, бентонит и другие) уменьшают усадку, не позволяют клеевому составу впитываться в крупнопористую поверхность, повышают теплостойкость и удешевляют клей-расплавы. Антиоксиданты необходимы для сведения к минимуму процессов термической и термоокислительной деструкции материала клея [32]. Воск и парафин работают в качестве разбавителей, влияющих на температуру плавления и скорость затвердевания клея, а также на качество смачивания им поверхности [33].

Наибольшее распространение получили клеи-расплавы на базе полиэтиленвинилацетата [34]. ПЭВА хорошо совместим с другими типичными компонентами адгезивов и имеет низкие рабочие температуры (от -80 до $+55^{\circ}\text{C}$), что важно для создания клеев-расплавов [35]. Основной характеристикой ПЭВА служит доля винилацетатных звеньев в его макромолекулах, которая влияет на прочность адгезионных соединений. Сополимеры, содержащие менее 10% винилацетатных звеньев, не подходят для получения клеев-расплавов, так как они неполярны и не формируют прочных адгезионных соединений. Увеличения доли таких звеньев до 15–40% достаточно для заметного повышения адгезионной прочности [36]. Однако с ростом доли винилацетатных звеньев происходит снижение жесткости и температуры плавления сополимера по сравнению с таковыми для полиэтилена. Для компенсации этих двух негативных эффектов в состав клея вводят парафин или воск. Парафин благодаря химическому строению, аналогичному строению звеньев этилена, хорошо совместим с ПЭВА, но мягок и имеет низкую температуру плавления. Лучшим решением является использование олигомерного полиэтилена, так называемого полиэтиленового воска. В расплавленном состоянии полиэтиленовый воск понижает вязкость системы и облегчает смешение компонентов, а при охлаждении кристаллизуется и создает структурную сетку, которая придает клею-расплаву жесткость [37]. Таким

образом, полиэтиленовый воск выполняет как функцию пластификатора, так и функцию наполнителя [38]. Добавление к ПЭВА усилителя липкости (канифоли или нефтеполимерной смолы) существенно увеличивает адгезионную прочность формируемых клеевых соединений [39] и, кроме того, необходимо для получения высококачественных адгезивов. Однако возникает вопрос о том, какую смолу лучше использовать. С одной стороны, большую часть клея составляют неполярный воск и ПЭВА, содержащий высокую долю неполярных этиленовых звеньев, а с другой — в нем все же присутствуют полярные звенья винилацетата. Иными словами, отдельной задачей становится подбор смолы, обеспечивающей клею наилучшие адгезионные свойства. Нефтеполимерные смолы характеризуются более широким марочным ассортиментом благодаря возможности направленного изменения их свойств гидрированием, что предопределяет их выбор как усилителя липкости для получения клея-расплава на базе смеси ПЭВА и полиэтиленового воска.

Цель настоящей работы — получить клеи-расплавы на основе полиэтиленвинилацетата, полиэтиленового воска и нефтеполимерных смол, различающихся степенью гидрирования, а также исследовать их реологические и адгезионные свойства, являющиеся важнейшими с точки зрения удобства применения клея-расплава и его качества.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полиэтиленвинилацетат Evathene UE639-04 (“USI Corporation”, Тайвань) характеризовался 28%-ным содержанием винилацетатных звеньев, температурой плавления 67°C и показателем текучести расплава 150 г/(10 мин). Полиэтиленовый воск ПВ-200 (“Нафтан”, Беларусь) имел $M_w = 14.1 \times 10^3$, дисперсность $D = 4.15$ и температуру плавления 103°C . Усилителем липкости сополимера служила негидрированная ароматическая нефтеполимерная смола (НГС) и две смолы, полученные на ее базе посредством гидрирования в разных условиях (ГС-1 и ГС-2) [40]. НГС была предоставлена Производственно-коммерческой фирмой “Акрил”, имела $M_w = 1190$ и температуру размягчения, превышающую 80°C . Данная смола содержала (согласно спектру ЯМР ^1H) 12% ароматических протонов и 4.9% олефиновых. В соответствии с данными ЯМР-спектроскопии гидрирование НГС привело к полному исчезновению олефиновых связей, а степень гидрирования ароматических фрагментов составила 26.7 и 37.2% для ГС-1 и ГС-2 соответственно. Значения M_w , D , температура размягчения составляли 1089, 1.93, 65°C для ГС-1 и 882, 2.06, 30°C для ГС-2.

Таблица 1. Состав и адгезионные характеристики клеев-расплавов

Образец, №	Смола	Содержание компонента, мас. %			Работа разрушения адгезионного соединения, Дж/м ²	Максимальное напряжение разрушения соединения, кПа
		ПЭВА	ПВ-200	смола		
1	НГС	40	30	30	1380	1.38
2	ГС-1	40	30	30	690	1.71
3	ГС-2	40	30	30	285	0.91
4	ГС-2	30	35	35	359	1.47
5	ГС-2	80	10	10	1530	2.37
6	ГС-2	60	20	20	678	1.11
7	ГС-2	60	10	30	642	1.26
8	ГС-2	60	30	10	697	1.70

Клей приготавливали в расплаве при 120°C с помощью двухроторного смесителя “Haake Polydrive”, оборудованного сигмовидными роторами. Смешение вели при скорости вращения роторов 60 об/мин в течение 1 ч. Готовили три серии смесей, состав которых представлен в табл. 1. В первой серии клей-расплав содержал 40% ПЭВА, 30% полиэтиленового воска и 30% одной из смол. Во второй серии концентрацию ПЭВА в клее варьировали от 30 до 80%, а соотношение воска и смолы поддерживали равным 1 : 1. В третьей серии клей содержал 60% ПЭВА, а концентрацию воска и смолы изменяли для получения соотношений между этими компонентами 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1. Во всех случаях указана массовая концентрация.

Пленки для исследования адгезионных свойств формировали при температуре 120°C на ламинаторе HLCL-1000 (“ChemInstruments”, США) между двумя слоями силиконизированной антиадгезионной пленки на основе полиэтилентерефталата. Толщина пленок составляла 200 ± 10 мкм.

Реологические свойства исследовали при 120°C на ротационном реометре DHR-2 (“TA Instruments”, США) с геометрией рабочего узла плоскость–плоскость (диаметр плоскостей 8 мм, расстояние между плоскостями 0.5 мм). Кривые течения получали в режиме деформирования образцов с постоянной скоростью сдвига. Частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' измеряли в области линейной вязкоупругости при варьировании угловой частоты ω в диапазоне 0.628–628 с⁻¹. Температурные зависимости комплексного модуля G^* определяли при угловой частоте 6.28 с⁻¹ и амплитуде относитель-

ной деформации 0.1% в режиме охлаждения образцов со скоростью 5 град/мин.

Дифференциальную сканирующую калориметрию образцов выполняли на калориметре DSC823e (“Mettler Toledo”, США) со скоростью повышения или понижения температуры 10 град/мин в диапазоне –65...+130°C.

Адгезионные свойства композиций исследовали методом зондирования липкости на приборе TA.XT plus (“Stable Microsystems”, США). На пленку, перенесенную на стеклянную пластину и нагретую до 120°C, опускали нагретый до той же температуры стальной цилиндрический шток (диаметр 4 мм, средняя шероховатость поверхности 500 нм), погружающийся в слой адгезива с усилием 97.5 кПа. После выдержки в течение 5 с температуру снижали до 25°C и затем шток поднимали со скоростью 0.1 мм/с, при этом регистрировали возникающее усилие. Адгезионные свойства характеризовали максимальным усилием отрыва, отнесенным к площади штока, т.е. кажущейся прочностью соединения и работой, затрачиваемой на разрушение склейки. Во всех случаях характер разрушения соединений был адгезионным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые течения исходных составляющих клея-расплава представлены на рис. 1. Вязкость всех составляющих, за исключением НГС, не зависят от напряжения сдвига. Слабое неньютоновское поведение негидрированной смолы может быть связано с плохой совместимостью ее

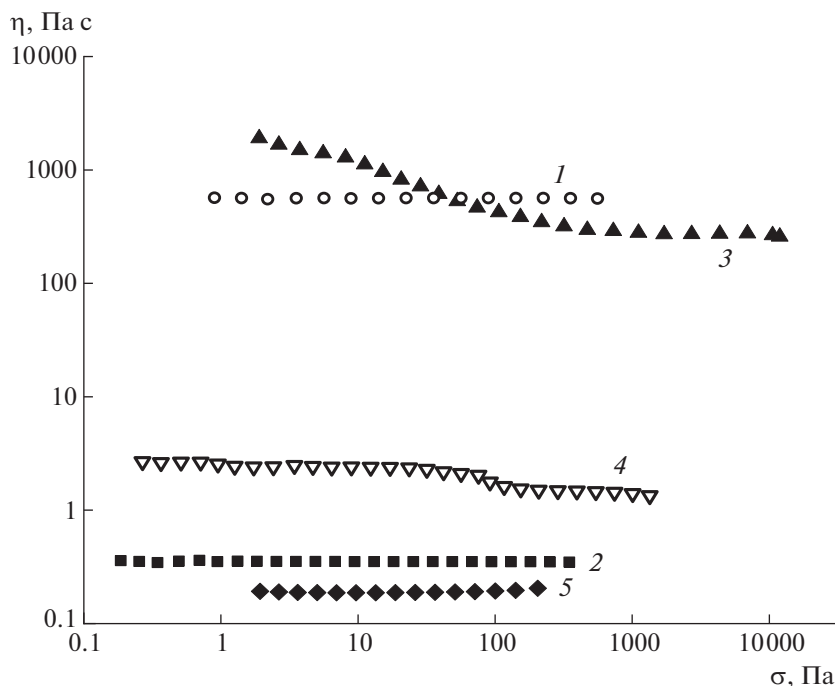


Рис. 1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига при 120°C для ПЭВА (1), ПВ-200 (2), НГС (3), ГС-1 (4) и ГС-2 (5). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

компонентов и их склонностью к образованию агрегатов, разрушающихся при сдвиге [41]. Гидрирование смолы существенно снижает ее вязкость, причем тем больше, чем выше степень гидрирования, а также приводит к ослаблению зависимости вязкости от приложенного напряжения. Вязкость гидрированных смол и полиэтиленового воска существенно ниже вязкости ПЭВА. Отсюда следует, что в составе клея они будут играть роль разбавителей. Напротив, значения вязкости НГС и ПЭВА являются сопоставимыми, что при прочих равных условиях может сделать клей-расплав слишком вязким.

ПЭВА и полиэтиленовый воск проявляют вязкоупругие свойства, типичные для расплавов полимеров: зависимости модулей упругости и потерь в низкочастотной области соответствуют модели вязкоупругой жидкости Максвелла, согласно которой $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$ (рис. 2). Поведение нефтеполимерных смол отличается. Для них характерно то, что в области малых частот модули упругости и потерь имеют тенденцию к выходу на постоянные значения. Такое поведение полимерных систем связано с их структурированием, например, вследствие микрофазового расслоения [42], сильных межмолекулярных взаимодействий между разными мономерными звеньями цепей [43] или микрогетерогенности, приводящей к образованию перколяционных структур [44]. Веро-

ятно, аномальное реологическое поведение нефтеполимерных смол обусловлено разнообразием плохо совместимых между собой мономерных звеньев в их макромолекулах, которые характеризуются наличием как ароматических, так и алифатических фрагментов. Гидрирование переводит часть ароматических групп в циклоалифатические, что снижает структурирование смол, приводя к падению их вязкости в 100 и 1000 раз при сохранении того же уровня молекулярной массы.

При добавлении к ПЭВА нефтеполимерной смолы и полиэтиленового воска его вязкость снижается. Однако несмотря на существенное различие в значениях вязкости нефтеполимерных смол, величины вязкости клеев, содержащих одинаковые концентрации компонентов, но полученных на основе разной смолы, сопоставимы — порядка 100 Па·с (рис. 3а). При этом все образцы проявляют неньютоновский характер течения: их вязкость снижается с ростом напряжения сдвига. Более того, использование НГС и ГС-1 приводит к появлению у клея предела текучести, что свидетельствует о его структурированном состоянии, вероятно, из-за плохой совместимости компонентов [45]. Данное заключение подтверждается частотными зависимостями модулей упругости и потерь клеев (рис. 3б), а именно независимостью модуля упругости от угловой частоты в низкоча-

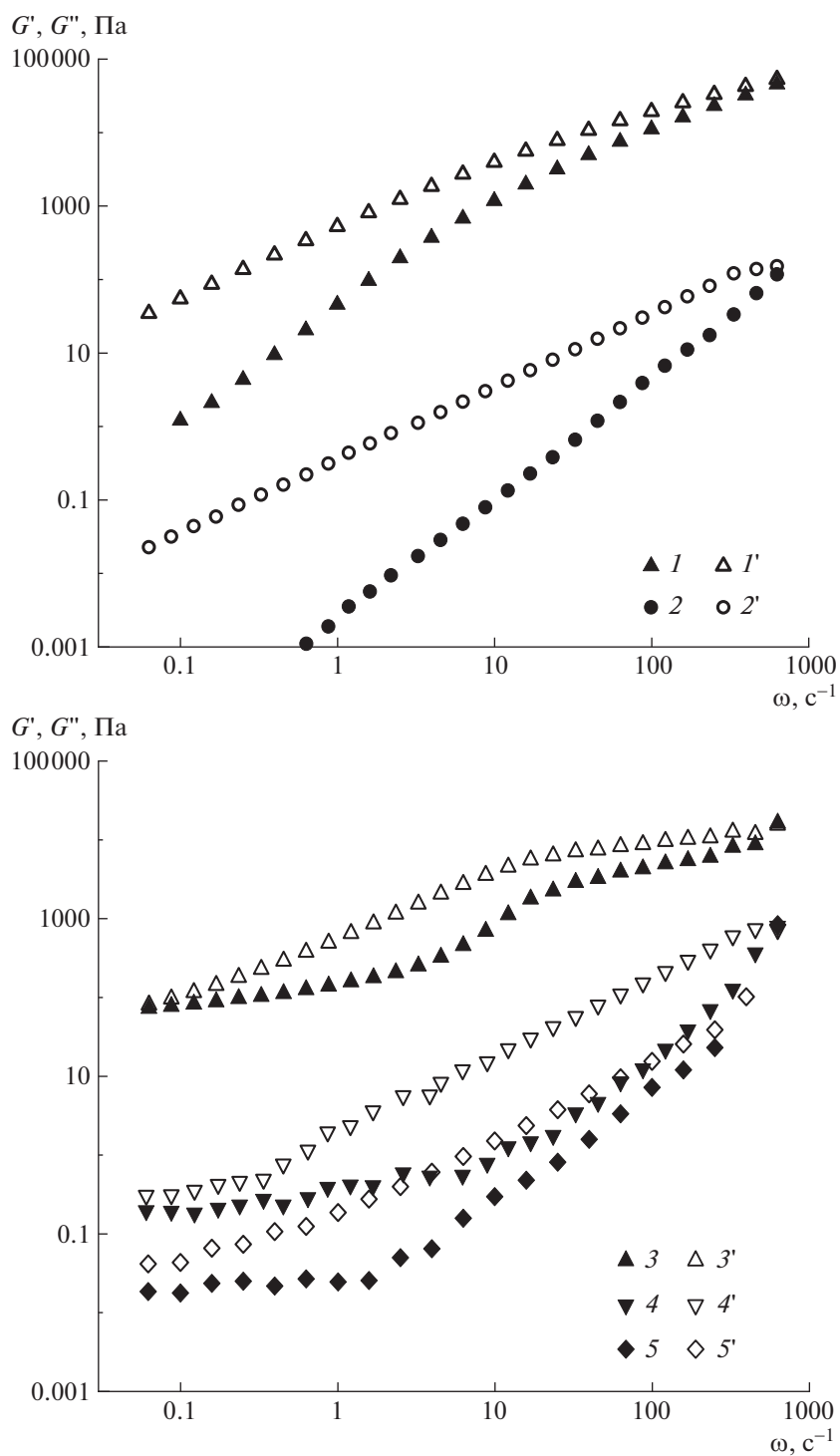


Рис. 2. Частотные зависимости модуля упругости G' (1–5) и модуля потерь G'' (1'–5') при 120°C для ПЭВА (1, 1'), ПВ-200 (2, 2'), НГС (3, 3'), ГС-1 (4, 4') и ГС-2 (5, 5').

стотной области для образцов на базе НГС и ГС-1. С увеличением степени гидрирования смолы модули упругости и потерь композиций немного уменьшаются. Так как реологическое поведение

клеев на основе смол ГС-1 и ГС-2 сильнее различается между собой, чем поведение смесей на основе смол НГС и ГС-1, а при гидрировании смолы НГС исчезают все олефиновые связи, на

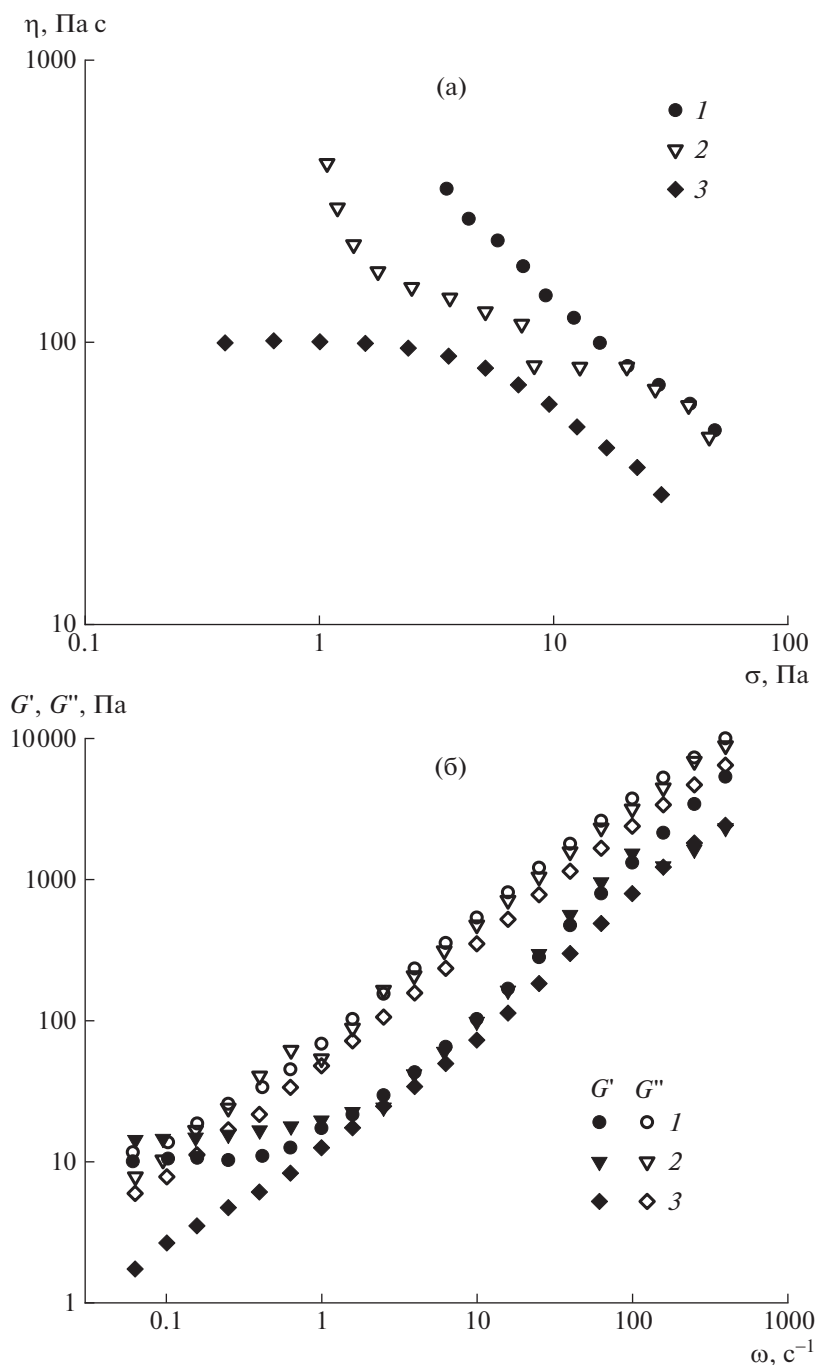


Рис. 3. Кривые течения (а) и частотные зависимости модуля упругости G' (1–3) и модуля потерь G'' (1'–3') (б) для клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200, а также 30% НГС (1, 1'), ГС-1 (2, 2') или ГС-2 (3, 3'), при 120°C.

структуру систем влияет в первую очередь количество ароматических звеньев в макромолекулах нефтеполимерной смолы. Таким образом, для получения клея-расплава рационально использовать наиболее гидрированную смолу ГС-2, поскольку включающий ее клей-расплав способен к течению даже при низких напряжениях, что

должно обеспечивать удобство его применения и лучшее заполнение им шероховатостей склеиваемых поверхностей.

Температурные зависимости комплексного модуля для клеев-расплавов являются практически идентичными (рис. 4, кривые 6–8), тогда как для смол они существенно различаются (рис. 4,

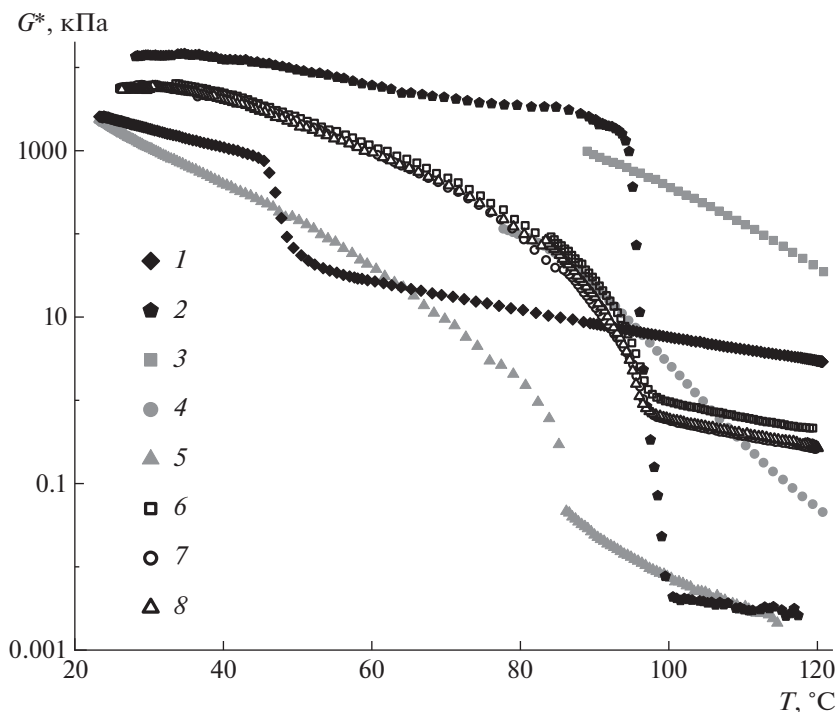


Рис. 4. Температурные зависимости комплексного модуля для ПЭВА (1), ПВ-200 (2), НГС (3), ГС-1 (4), ГС-2 (5), а также клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200 и 30% НГС (6), ГС-1 (7) или ГС-2 (8).

кривые 3–5). Температура кристаллизации адгезивов (точка начала существенного роста комплексного модуля) равна 97 °С и совпадает с температурой кристаллизации полиэтиленового воска, тогда как температура кристаллизации ПЭВА существенно ниже и составляет 49 °С. Величина комплексного модуля клеев-расплавов при 25 °С находится между значениями модулей, характерными для ПЭВА и ПВ-200 при той же температуре. Из этого следует, что вид нефтеполимерной смолы не оказывает влияния ни на температуру плавления клея-расплава, ни на его жесткость при комнатной температуре, которые определяются наличием в составе клея полиэтиленового воска.

Более детально влияние модификаторов на температуры переходов клея и его кристалличность можно отследить по кривым ДСК (рис. 5). Исходный ПЭВА, как и смеси на его основе, характеризуется очень протяженной и нечеткой областью стеклования, простирающейся от –40 до –10 °С. Тем не менее, смеси имеют более высокую среднюю температуру стеклования (табл. 2), что указывает на совместимость ПЭВА с нефтеполимерными смолами, температура стеклования которых по меньшей мере на 60 °С выше температуры стеклования ПЭВА и ПВ-200. Смеси имеют

две области плавления (и кристаллизации), соответствующие плавлению ПЭВА и ПВ-200 вследствие того, что их совместимость ограничена, иначе область плавления была бы одна или ее не было бы вообще. Температура плавления обеих кристаллических фаз в смеси ниже, тогда как их кристаллизация протекает при заметно меньших температурах в случае фазы ПЭВА и, наоборот, при несколько больших в случае фазы ПВ-200. Иными словами, в смеси происходит формирование более дефектных кристаллов, фаза ПЭВА создает центры нуклеации для ПВ-200, кристаллизация которого при охлаждении в свою очередь мешает последующей кристаллизации ПЭВА.

Тем не менее, некоторая совместимость ПЭВА и ПВ-200, вероятно, есть, поскольку в смеси энтальпии плавления и кристаллизации ПЭВА и ПВ-200 (с учетом их концентрации) ниже, чем для чистых компонентов. При этом, если степень кристалличности ПВ-200, оцененная с учетом концентрации данного компонента в смеси, уменьшается на 23–31% по сравнению со степенью кристалличности чистого ПВ-200, принятой за 100%, то для ПЭВА снижение степени кристалличности, рассчитанной аналогичным образом, достигает 50–74%, возможно, из-за лучшей совместимости ПЭВА с нефтеполимерными смола-

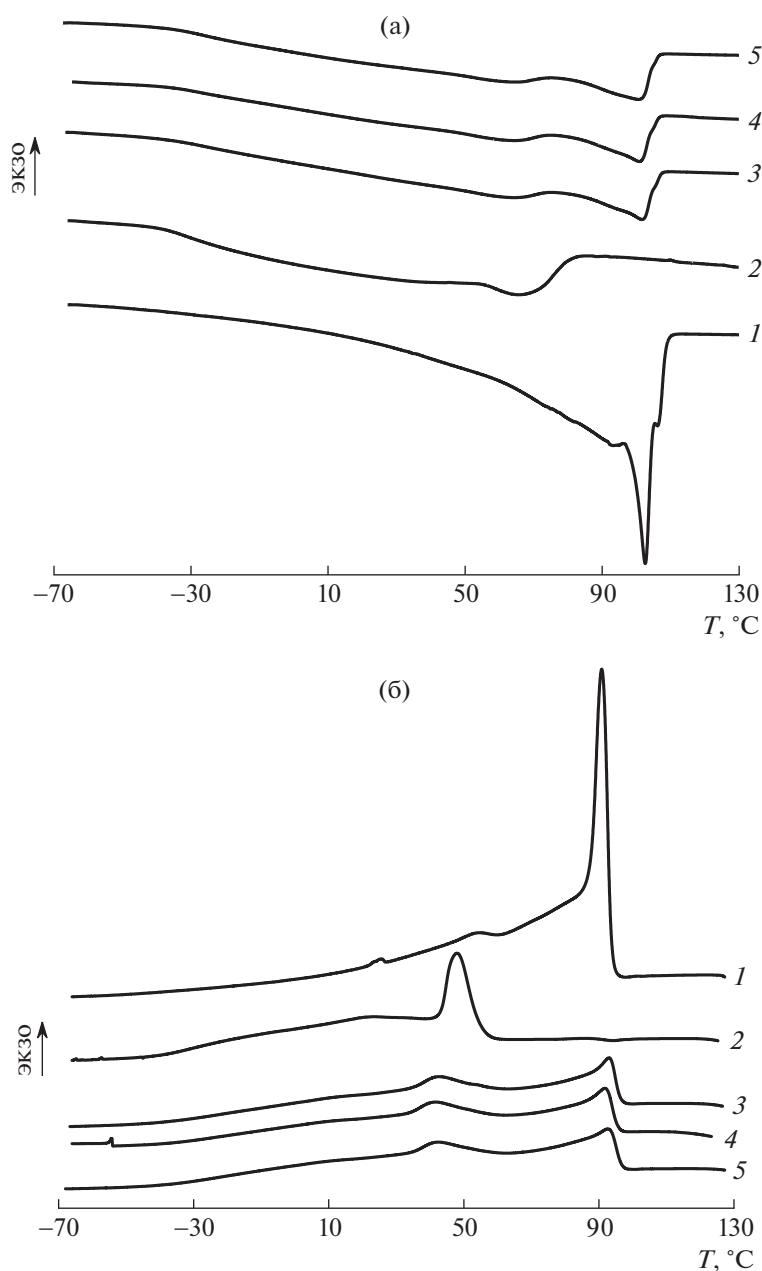


Рис. 5. Термограммы ДСК при нагревании (а) и охлаждении (б) для ПВ-200 (1), ПЭВА (2), а также клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200 и 30% НГС (3), ГС-1 (4) или ГС-2 (5).

ми. Последнее косвенно подтверждается тем, что вид смолы сильнее влияет на степень кристалличности ПЭВА. Негидрированная смола более существенно по сравнению с другими смолами понижает кристалличность и температуру плавления у ПЭВА и, наоборот, менее всего уменьшает эти показатели у ПВ-200. Напротив, гидрированные смолы менее сильно затрагивают структуру ПЭВА, но более заметно подавляют кристаллич-

ность ПВ-200, делая его более совместимым с другими компонентами смеси.

Несмотря на сопоставимые вязкоупругие свойства, адгезионные свойства клеев заметно различаются (табл. 1, образцы 1–3). Наихудшие свойства показывает клей на основе наиболее гидрированной смолы ГС-2. В то же время клей на основе данной смолы наиболее удобен в применении, поскольку у него нет предела текучести. Таким образом, гидрирование смолы приводит с

Таблица 2. Температура и тепловые эффекты переходов, относительная степень кристалличности ПЭВА (1), ПВ-200 (2) и клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200 и 30% НГС (3), ГС1 (4) или ГС2 (5)

Образец, №	T_g , °C	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г	T_g , °C	T_c , °C	ΔH_c , Дж/г	T_c , °C	ΔH_c , Дж/г	C_1 , %	C_2 , %
	нагревание					охлаждение						
1	–33.8	65.6	9.3	—	—	–34.5	48.0	18.9	—	—	100	—
2	—	—	—	102.6	19.7	—	—	—	90.9	31.1	—	100
3	–23.4	64.3	0.7	101.7	12.1	–22.8	42.8	4.5	93.0	14.3	26.1	76.7
4	–23.1	64.4	2.1	100.8	12.0	–23.3	41.5	7.1	91.8	11.1	50.1	69.0
5	–22.3	64.8	1.1	100.7	11.4	–23.3	42.4	5.8	92.8	12.6	35.4	70.3

Примечание. T_g , T_m , T_c — температура стеклования, плавления и кристаллизации, ΔH_m и ΔH_c — энтальпия плавления и кристаллизации, C_1 и C_2 — относительная степень кристалличности кристаллической фазы ПЭВА и ПВ-200 соответственно.

одной стороны к лучшей совместимости компонентов, а с другой — снижает способность смолы выступать в качестве усилителя липкости. Последнее, вероятно, обусловлено снижением доли полярных фрагментов смолы в результате ее гидрирования. Если это так, то указанный негативный эффект можно попытаться компенсировать, повысив долю компонента клея с полярными группами — ПЭВА.

Рассмотрим системы, в которых содержание сополимера различается, а количество полиэтиленового воска равно количеству гидрированной смолы ГС-2. По кривым течения видно, что с увеличением количества ПЭВА вязкость смеси растет (рис. 6а). Тем не менее даже при содержании сополимера 80% вязкость расплава клея почти в 2 раза меньше, чем вязкость ПЭВА. На частотных зависимостях компонент комплексного модуля можно наблюдать такую же тенденцию (рис. 6б): повышение содержания сополимера увеличивает модули упругости и потерь, причем модуль потерь превышает модуль упругости, что свидетельствует о жидком состоянии клея. Это подтверждает тот факт, что нефтеполимерная смола и полиэтиленовый воск выступают как пластификаторы, снижающие вязкость и вязкоупругость композиций. Исключением является клей с минимальным из рассмотренных содержанием сополимера (30%). Для него в низкочастотной области модуль упругости превышает модуль потерь и оба модуля не зависят от частоты, т.е. образец демонстрирует поведение, характерное для гелей и гелеподобных систем [46]. Такое поведение ука-

зывает на гетерогенное состояние клея, которое, вероятно, обусловлено плохой совместимостью нефтеполимерной смолы с полиэтиленовым воском. Иными словами, наличие в смеси ПЭВА, макромолекулы которого содержат полярные и неполярные звенья, обеспечивает совместимость между неполярным воском и более полярной смолой в составе клея, но при условии достаточно высокой концентрации сополимера.

Увеличение концентрации ПЭВА практически не влияет на температуру кристаллизации клея, которая лежит в пределах 97–100°C, но повышает комплексный модуль расплава (рис. 7). В области низких температур ситуация противоположная: наибольшую жесткость имеют образцы с низкой концентрацией ПЭВА. Тем не менее, несмотря на большую вязкость расплава и меньшую жесткость клея в твердом состоянии, образец, содержащий 80% ПЭВА, демонстрирует лучшие адгезионные характеристики по сравнению с другими клеями (табл. 1, образцы 3–6), в том числе с клеем на основе НГС. Таким образом, повышение концентрации полярного сополимера в клее для компенсации уменьшения полярности нефтеполимерной смолы вследствие ее гидрирования оказывается оправданным и позволяет достичь хороших адгезионных свойств. При этом взаимосвязь между реологическими и адгезионными свойствами клея-расплава не прослеживается.

Можно поднять вопрос о роли и взаимозаменяемости нефтеполимерной смолы и полиэтиле-

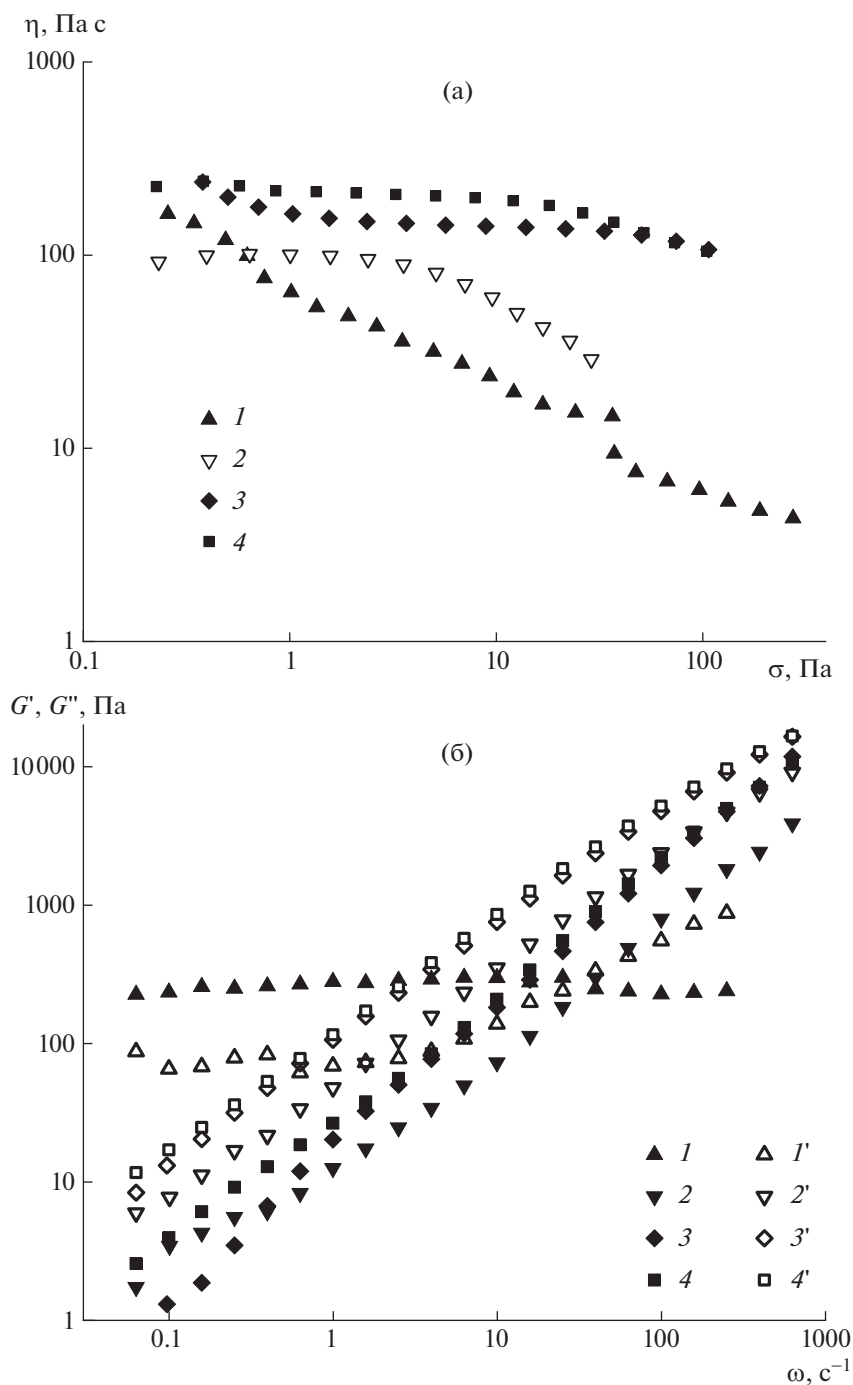


Рис. 6. Кривые течения (а) и частотные зависимости модуля упругости G' (1–4) и модуля потерь G'' (1'–4') для клеев-расплавов, содержащих равные концентрации ПВ-200 и ГС-2, а также 30 (1, 1'), 40 (2, 2'), 60 (3, 3') и 80% ПЭВА (4, 4'), при 120°C.

нового воска в составе клея. Рассмотрим смеси с одной и той же концентрацией ПЭВА (60%) и оценим, как влияет соотношение между ГС-2 и ПВ-200 на реологические и адгезионные характеристики.

Из кривых течения расплавов клеев видно, что вязкость расплавов растет с повышением содержания воска (рис. 8а). Данный результат является ожидаемым, поскольку вязкость расплава ПВ-200 превышает вязкость ГС-2 (рис. 1). На частотных

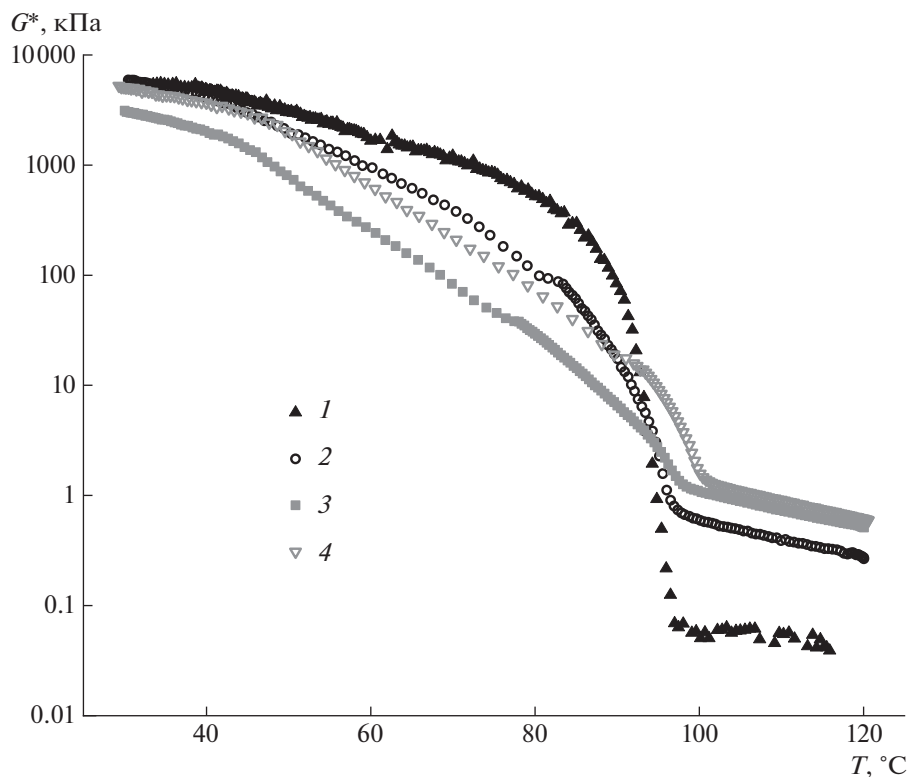


Рис. 7. Температурная зависимость комплексного модуля для клеев-расплавов, содержащих равные концентрации ПВ-200 и ГС-2, а также 30 (1), 40 (2), 60 (3) и 80% ПЭВА (4).

зависимостях компонент комплексного модуля наблюдается та же тенденция: с увеличением содержания ПВ-200 растут оба модуля (рис. 8б). Вместе с тем аномальной независимости модуля упругости от частоты, которая была характерна для некоторых систем (рис. 2б, 3б и 6б), не наблюдается, из чего можно сделать вывод о хорошей совместимости компонентов.

Соотношение между смолой и воском не влияет на температуру кристаллизации клея, но большее содержание воска в клее приводит к его большей жесткости как при высокой, так и при низкой температуре (рис. 9). Кроме того, увеличение концентрации ПВ-200 вызывает ограниченное повышение адгезионных характеристик клея (табл. 1, образцы 6–8); впрочем, можно считать, что данный положительный эффект компенсируется негативным влиянием воска на вязкость расплава. Таким образом, нефтеполимерная смола в составе клея необходима, поскольку в случае замены ее полиэтиленовым воском вязкость клея выросла бы минимум в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для клеев-расплавов важны прочная связь между склеенными поверхностями при комнатной температуре и легкое нанесение адгезива в расплавленном состоянии. За формирование прочной адгезионной связи отвечают полимерная основа клея — полиэтиленвинилацетат и ароматическая нефтеполимерная смола в случае использования ее негидрированного варианта. Гидрирование смолы понижает ее способность служить усилителем липкости, но дает ей возможность выступать в качестве разбавителя клея, эффективно уменьшающего его вязкость. Кроме того, гидрирование смолы обеспечивает лучшую совместимость с другими компонентами клея, приводя к лучшим реологическим характеристикам расплава, а именно к меньшей вязкости и отсутствию у него предела текучести. Роль полиэтиленового воска заключается в снижении вязкости расплава, а также в повышении температуры кристаллизации клея и его жесткости в застывшем состоянии. При этом какой-либо заметной корреляции между реологическими и адгезионными свойствами клея-расплава не прослеживается.

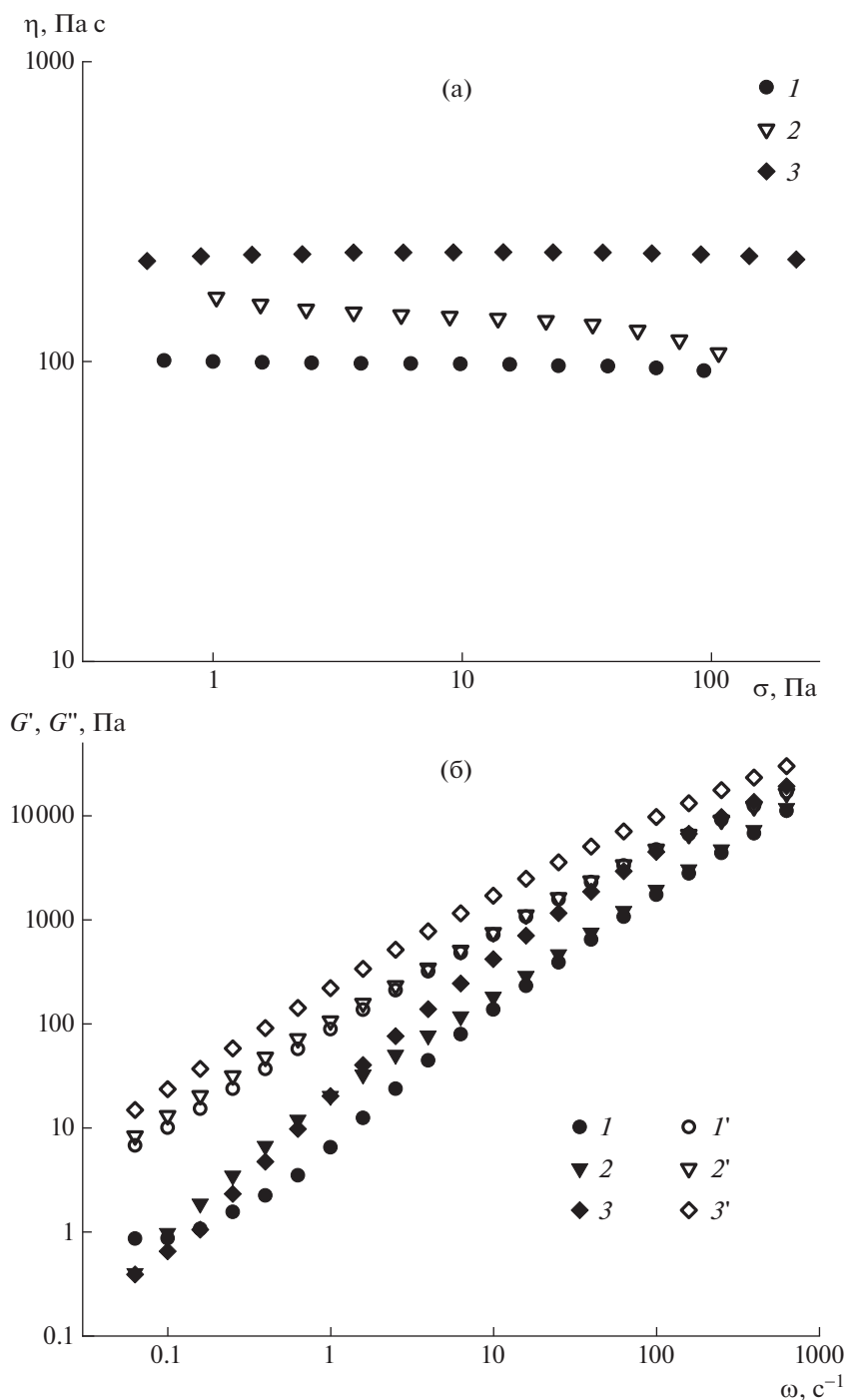


Рис. 8. Кривые течения (а) и частотные зависимости модуля упругости G' (1–3) и модуля потерь G'' (1'–3') (б) для клеев-расплавов, содержащих 60% ПЭВА, ГС-2 и 10 (1, 1'), 20 (2, 2') или 30% ПВ-200 (3, 3'), при 120°C.

Адгезионные характеристики растут с увеличением содержания полиэтиленвинилацетата и с уменьшением степени гидрирования смолы, что также вызывает повышение вязкости расплава и усложняет нанесение клея. Тем не менее, наиболее оптимальные свойства демонстрирует композиция на основе 80% полиэтиленвинилацетата,

10% полиэтиленового воска и 10% гидрированной нефтеполимерной смолы. Данный клей-расплав имеет высокие значения адгезионной прочности и работы, затрачиваемой на разрушение адгезионного соединения клея со сталью, а также вдвое меньшую вязкость по сравнению с исходным полиэтиленвинилацетатом.

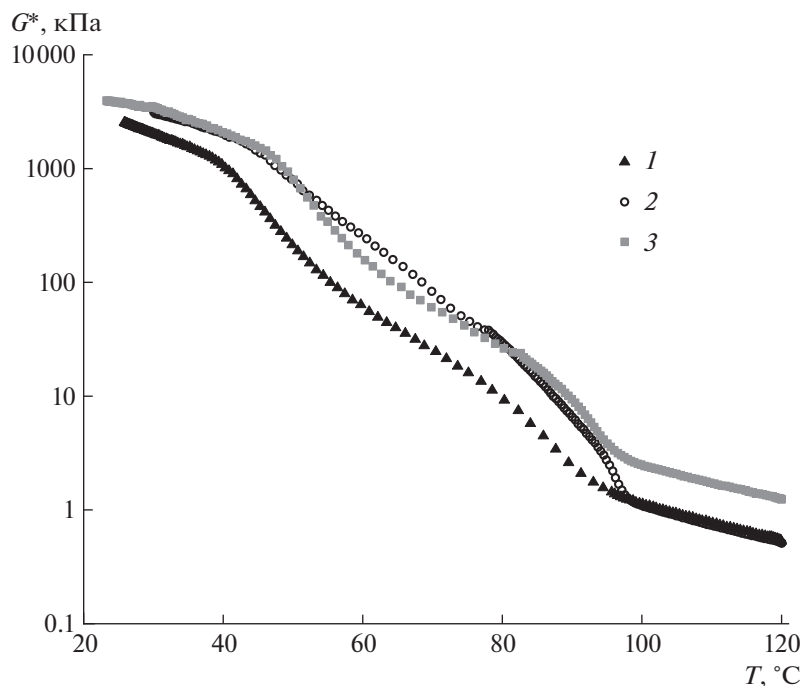


Рис. 9. Температурная зависимость комплексного модуля для клеев-расплавов, содержащих 60% ПЭВА, ГС-2, а также ПВ-200 в количестве 10 (1), 20 (2) или 30% (3).

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории химии углеводов ИНХС РАН и лично А.Л. Максимова за предоставление нефтеполимерных смол для проведения исследования, С.А. Корчагиной за определение молекулярно-массовых характеристик полиэтиленового воска и нефтеполимерных смол, а также Г.А Шандрюку за помощь в регистрации термограмм.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Benedek I.* // Pressure-Sensitive Formulation, Utrecht: VSP, 2000.
2. *Malysheva G.V., Bodrykh N.V.* // Polymer Science D. 2011. V. 4. № 4. P. 301.
3. *Benedek I.* Development and Manufacture of Pressure-Sensitive Products. Boca Raton: CRC Press, 1998.
4. *Wongsamut C., Suwanpreedee R., Manuspiya H.* // Int. J. Adhes. Adhes. 2020. V. 102. P. 102677.
5. *Tang Q., He J., Yang R., Ai Q.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 3. P. 2152.
6. *Hu Y., Paul C.W.* // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton: Taylor & Francis, 2009. V. 2.
7. *Clair D.J.S.* // Rubber Chem. Technol. 1982. V. 55. № 1. P. 208.
8. *Tse M.F.* // J. Adhes. 1998. V. 66. № 1–4. P. 61.
9. *Marin G., Vandermaesen P., Komornicki J.* // J. Adhes. 1991. V. 35. № 1. P. 23.
10. *Oertel G.* Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Applications, Properties. Munich: Hanser, 1993.
11. *Eastman E.F., Fullhart L.* // Handbook of adhesives. Springer, Boston, MA. 1990. P. 408–422.
12. *Ignatenko V.Y., Anokhina T.S., Ilyin S.O., Kostyuk A.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., Volkov A.V.* // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 3. P. 292.
13. *Ilyin S., Ignatenko V., Anokhina T., Bakhtin D., Kostyuk A., Dmitrieva E., Antonov S., Volkov A.* // Membranes. 2020. V. 10. № 1. P. 9.
14. *Ignatenko V.Y., Anokhina T.S., Ilyin S.O., Kostyuk A.V., Bakhtin D.S., Antonov S.V., Volkov A.V.* // Polym. Int. 2020. V. 69. № 2. P. 165.
15. *Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N., Brantseva T., Ilyin S., Antonov S.* // J. Adhes. Sci. Technol. 2015. V. 29. № 17. P. 1831.
16. *Kostyuk A.V., Ignatenko V.Y., Antonov S.V., Ilyin S.O.* // Int. J. Adhes. Adhes. 2019. V. 95. P. 102434.
17. *Ilyin S.O., Makarova V.V., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G.* // Mater. Today Commun. 2020. V. 22. P. 100833.
18. *Ilyin S.O., Makarova V.V., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G.* // Rheol. Acta. 2020. V. 59. № 6. P. 375.
19. *Semsarzadeh M.A., Mehrabzadeh M., Arabshahi S.S.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 2. P. 351.
20. *Dana S.F., Nguyen D.V., Kochhar J.S., Liu X.Y.* // Soft Matter. 2013. V. 9. № 27. P. 6270.
21. *Kunanopparat T., Menut P., Morel M.H., Guilbert S.* // Composites A. 2008. V. 39. № 12. P. 1787.
22. *Mapari S., Mestry S., Mhaske S.T.* // Polym. Bull. 2020. P. 1.

23. Sun S., Li M., Liu A. // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2013. V. 41. P. 98.
24. Creton C. // *MRS Bull.* 2003. V. 28. № 6. P. 434.
25. Mahendra V. // *Appl. Mech. Mater.* 2019. V. 890. P. 77.
26. Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Smirnova N.M., Antonov S.V., Ilyin S.O. // *Polym. Eng. Sci.* 2020. V. 60. I. 9. P. 2224.
27. Antonov S.V., Petrukhina N.N., Pakhmanova O.A., Maksimov A.L. // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 12. P. 983.
28. Ilyin S.O., Kostyuk A.V., Ignatenko V.Y., Smirnova N.M., Alekseeva O.A., Petrukhina N.N., Antonov S.V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 12. P. 1945.
29. Dillard Ed. D.A., Pocius A.V. *The Mechanics of Adhesion*. Amsterdam: Elsevier, 2002. P. 806.
30. Fernandes E.G., Lombardi A., Solaro R., Chiellini E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 80. № 14. P. 2889.
31. Ilyin S.O., Petrukhina N.N., Kostyuk A.V., Dzhabarov E.G., Filatova M.P., Antonov S.V., Maksimov A.L. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 8. P. 1143.
32. Fomina E.V. // *Polymer Science D.* 2012. V. 5. № 3. P. 164.
33. Kalish J.P., Ramalingam S., Bao H., Hall D., Wamuo O., Hsu S.L., Paul C.W., Eodice A., Yew-Guan L. // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2015. V. 60. P. 63.
34. Park Y.J., Joo H.S., Kim H.J., Lee Y.K. // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2006. V. 26. № 8. P. 571.
35. Park Y.J., Kim H.J. // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2003. V. 23. № 5. P. 383.
36. Takemoto M., Kajiyama M., Mizumachi H., Takemura A., Ono H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. № 4. P. 719.
37. Park Y.J., Joo H.S., Do H.S., Kim H.J. // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2006. V. 20. № 14. P. 1561.
38. Kostyuk A.V., Ignatenko V.Y., Makarova V.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2020. V. 102. P. 102689.
39. Barrueso-Martínez M.L., del Pilar Ferrándiz-Gómez T., Romero-Sánchez M.D., Martín-Martínez J.M. // *J. Adhes.* 2003. V. 79. № 8–9. P. 805.
40. Petrukhina N.N., Zakharyan E.M., Korchagina S.A., Nagieva M.V., Maksimov A.L. // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. № 1. P. 48.
41. Ilyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Shaulov A.Y., Stegno E.V., Berlin A.A., Patlazhan S.A. // *Rheol. Acta.* 2014. V. 53. № 5–6. P. 467.
42. Ilyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Denisova Y.I., Krentsel L.B., Shandryuk G.A., Litmanovich A.D., Litmanovich E.A., Bondarenko G.N., Kudryavtsev Y.V. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. № 14. P. 4790.
43. Kulichikhin V.G., Ilyin S.O., Mironova M.V., Berkovich A.K., Nifant'ev I.E., Malkin A.Y. // *Adv. Polym. Technol.* 2018. V. 37. № 4. P. 1076.
44. Malkin A.Y., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G. // *Colloid Polym. Sci.* 2017. V. 295. № 4. P. 555.
45. Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Kostina J.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. // *Polym. Eng. Sci.* 2020. V. 60. I. 7. P. 1530.
46. Ilyin S.O., Arinina M.P., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G. // *Colloid J.* 2016. V. 78. № 5. P. 608.