

18. White V., Ghodssi R., Herdey C., Denton D. D., McCaughan L.. Use of photosensitive polyimide for deep x-ray lithography// Appl. Phys. Lett. – 1995. - Vol. 66. - № 16. - P. 2072 – 2073.
19. Abadie Marc J. M. La photocalorimetrie differentielle pour les formulations photosensibles// Europ. Coat. Journal. – 1991 Jan. - № 11. - P. 788 – 795.
20. Abadie Marc J. M. Bulletin de la Societe Française des Ingenieurs plasticiens. – 1987. - № 33. - P. 33 – 36.
21. Abadie Marc J. M. La cinetique pour les produits photosensibles// Europ. Coat. Journal. – 1993 Jan. - № 7–8. - P. 518 – 525.
22. Дроздова Д. А., Прокопчук Н. Р., Скаковский Е. Д., Абади М. Ж.- М. Исследование фотополимеризации акриламида// Труды БГТУ. Серия. III. Химия и химическая технология.– Вып. VII. 1999. - С. 101 – 106.
23. Wang D., Carrera L., Abadie Marc J. M.. Photopolymerization of Glycidyl acrylate and Glycidyl methacrylate investigated by Differential Photocalorimetry and FT-I.R// Eur. Polym. J. – 1993. - Vol. 29. - № 10. - P. 1379 – 1386.

УДК 678.019.3

С. С. Песецкий, ст. науч. сотр.;
В. Я. Полуянович, доцент;
О. М. Касперович, ассистент

ТЕХНОЛОГИЯ КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИОЛЕФИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИВИВКОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Formulations and technology were designed for applying molten adhesives based on modified polyolefines onto metallic parts, and also onto syntetic and glass fibre at commercial production conditions

Модифицирование полиолефинов (ПО) прививкой к макромолекулам кислородсодержащих функциональных групп влечет за собой повышение их адгезионной способности как к металлам, так и полимерным материалам [1, 2]. Это предопределяет возможность использования модифицированных полиолефинов в рецептурах клеев-расплавов (КР); последние должны быть весьма универсальными по своим функциональным свойствам: обладать достаточной прочностью адгезионного сцепления с полимерами и металлами, быстро отвер-

ждаться и иметь высокую термостабильность. Ниже приводятся результаты исследований по отработке технологии КР. Известные типы КР, как правило, представляют собой многокомпонентные системы. Они включают в себя преимущественно базовый термопластичный полимер или смесь нескольких термопластов и комплекса различных добавок (пластификаторов, промоторов адгезии, стабилизаторов, регуляторов текучести, антиперенов и т.д.), состав и концентрация которых определяются конкретным назначением КР [3, 4]. В качестве базовых термопластов наиболее предпочтительны сополимеры этилена с винилацетатом, смешанные полиамиды, гетероцепные насыщенные полиэферы, полиолефины, поливинилацетат, полиуретаны, полиамидополиуретаны и др.

Анализ полимерной сырьевой базы Республики Беларусь показал, что наиболее перспективно использование в качестве базовых компонентов КР легкоплавких полиэфиров и ПО. При этом представляется возможность разработки технологии КР с использованием в основном отечественного сырья.

Нами в качестве основного компонента КР использован легкоплавкий полиэфир (ЛПЭ) производства Могилевского ПО "Химволокно". Данный продукт синтезирован путем поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля в присутствии добавок изофталевой и адипиновой кислот. Показатели свойств ЛПЭ приведены в табл. 1. Как следует из данной таблицы, значения температур перехода в вязкотекучее состояние ЛПЭ и его деструкции при нагревании составляют соответственно 98 и 385°C, а значения ПТР достаточно велики при температуре 190-230°C, при которой возможно его применение в реальных техпроцессах. Однако неспособность ЛПЭ к кристаллизации и сравнительно низкая температура стеклования являются причиной повышенного времени отверждения (застывания) КР после нанесения его на соединяемые поверхности.

Поскольку ПО относятся к термопластам, кристаллизующимся легко и с высокой скоростью, то представлялось перспективным использовать их в составе КР на базе ЛПЭ прежде всего с целью снижения времени отверждения. Поскольку ПО и ЛПЭ (как и ПЭТФ) термодинамически несовместимы, то лишь благодаря функционализации ПО прививкой кислородсодержащих групп (ФПО) представлялось возможным создание технологически совместимых систем ЛПЭ/ФПО, образующих стабильные, нерасплаивающиеся в расплаве (при длительном его нагревании) и в твердом состоянии композиции. Характеристика использованных в наших исследованиях ФПО дана в табл. 1.

Таблица 1

Показатели свойств легкоплавкого полиэфира и ФПО, использованных при разработке КР

Химический состав	Фазовая структура	Т (размягчения при нагревании), °С	Т стеклования, °С	Т начала интенсивной деструкции, °С	ПТР г/10 мин, в зависимости от Т, °С		
					150	190	210
ЛПЭ	Аморфная	98	28	380	9,6	19,2	24,2
ПП-п-МК	Аморфно-кристаллическая	156	-15	260	-	8,2	14,0
ПЭВД-п-МК	Аморфно-кристаллическая	105	-60	240	8,3	19,1	24,2

В качестве базовых марок ПО использовали ПЭВД марки 17403-200 (ГОСТ 16337-77) и ПП марки 21180 (ГОСТ 26996-86). ФПО получали путем химического взаимодействия с ним в расплаве метилбутандионовой кислоты (МК) в присутствии пероксидного инициатора. Реакцию проводили путем экструзионного совмещения механической смеси компонентов в шнековом пластификаторе при $T=200-210^{\circ}\text{C}$. Использовали одношнековое оборудование (диаметр шнека 25 и 45 мм, отношение длины к диаметру $L:D=20:1$). Концентрация прививаемой МК составляла 0.5-1 мас.%, концентрация используемого пероксида 0.1-0.15 мас.%. Непривитые низкомолекулярные продукты были удалены из образцов путем выдержки их в термощкафу при $T=190^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин.

Композиции ЛПЭ/ФПО получали путем экструзионного совмещения компонентов в одношнековом пластификаторе $L:D=20$. Данные по влиянию добавок ФПО на время отверждения КР, определяемое по моменту потери текучести материала КР после нанесения его на стальную плиту, имеющую температуру 23°C , представлены на рис. 1. Видно, что введение ФПО приводит к существенному снижению длительности отверждения ($t_{\text{отв}}$) КР. Наиболее заметное снижение $t_{\text{отв}}$ наблюдается при введении небольших (до 5 мас.%) добавок ПП-п-МК (рис. 1, а, б, кривые 2). Очевидно, что данный эффект связан с повышенными температурой и скоростью кристаллизации ПП-п-МК по сравнению с ПЭВД-п-МК. Однако влияние добавок последнего на $t_{\text{отв}}$ также весьма существенно.

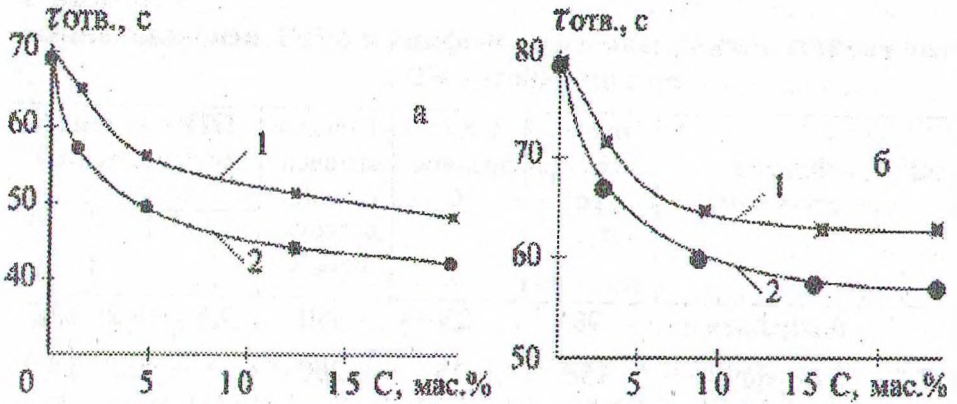


Рис. 1. Влияние концентрации ПЭВД-п-МК (1) и ПП-п-МК (2) в клее-расплаве на основе легкоплавкого полиуретана на длительность его отверждения. Температура КР при нанесении на подложку, $T^{\circ}\text{C}$: а - 190, б - 230

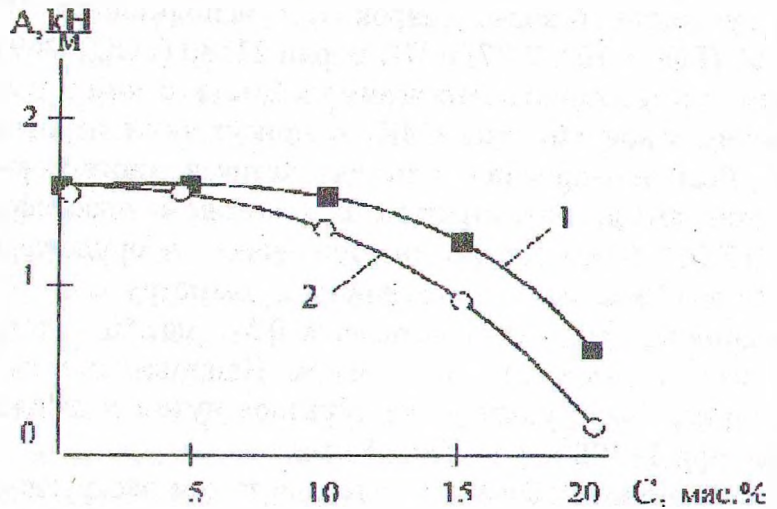


Рис. 2. Влияние концентрации ПЭВД-п-МК (1) и ПП-п-МК (2) в клее-расплаве на основе легкоплавкого полиуретана на адгезионную прочность его соединения со сталью. Температура КР при его нанесении 210°C , температура подложки 23°C

Роль концентрации ФПО на адгезионные свойства КР представлена на рис. 2 - 4. Из рис. 2 следует, что введение в ЛПЭ как ПЭВД-п-МК, так и ПП-п-МК приводит к некоторому снижению адгезионной способности КР по отношению к стали. Однако, при концентрации добавок до 5 мас. % снижение A незначительно, но в то время наблюдается резкое снижение $t_{\text{отв}}$ (рис. 1). Поэтому малые добавки ФПО вполне могут использоваться в составе КР для снижения $t_{\text{отв}}$.

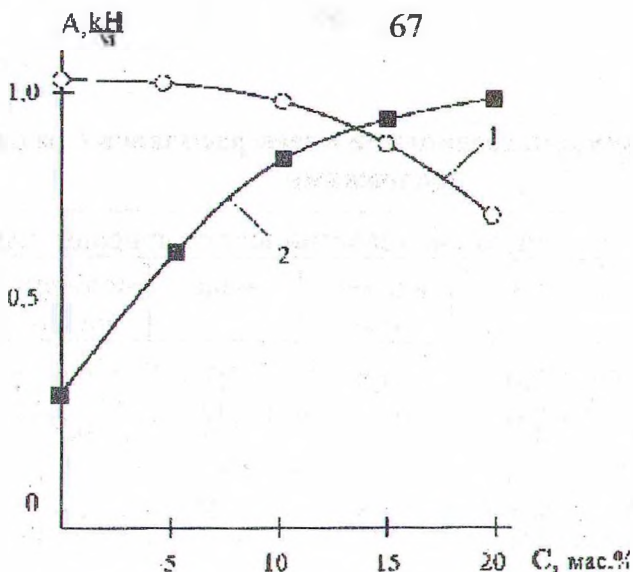


Рис. 3. Влияние концентрации ПЭВД-п-МК (1) и ПП-п-МК (2) в клеерасплаве на основе легкоплавкого полиэфира на адгезионную прочность его соединения с подложками из ПЭТФ (1) и ПП (2). Температура КР при его нанесении 210 °С, температура подложки 23 °С

При нанесении КР на полимерные поверхности влияние добавок ФПО на А зависит от природы полимерной подложки (рис. 3). Так, при увеличении концентрации ПП-п-МК в КР А его соединений с ПЭТФ снижается (рис. 3, кривая 1), а с ПП, наоборот, возрастает (рис. 3, кривая 2). Очевидной причиной этого является повышенное сродство ФПП к ПП и отсутствие совместимости ФПП с ПЭТФ. В процессе исследований было установлено, что повышение адгезионной способности КР, содержащих в своем составе ФПО, происходит при введении небольших добавок малеинированной канифоли.

В состав реальных клеев-расплавов, помимо ФПО и канифоли, могут входить и другие целевые добавки (0,2-0,5 мас.% антиоксиданта, малые добавки антипиренов и т.д.). В табл. 2 приведены сравнительные данные об адгезионной способности к различным материалам импортных марок КР и разработанного нами КР. В состав последнего входят, мас. %: ПП-п-МК - 10,0; малеинированная канифоль - 3,0; ир-ганокс 1010 - 0,2; фосфор красный - 0,3; ЛПЭ - до 100.

Из табл. 2 следует, что по адгезионной способности разработанный КР не уступает лучшему зарубежному аналогу (масгомел).

Это делает перспективным применение его в разнообразных технологических процессах, в том числе (в связи с коротким временем отверждения) в поточных производствах на предприятиях радиотелемонтажной промышленности.

Таблица 2

Адгезионная прочность соединений клеев-расплавов с различными подложками

Клей-расплав	А, кН/м, в зависимости от природы подложки				
	сталь	алюми- ний	медь	полипро- пилен	дерево
Масгомел t-6238	2,0	1,6	1,5	0,6	3,0
Круз (Российская Федерация)	1,7	1,3	1,2	0,9	2,5
Разработанный КР на основе ЛПЭ	2,1	1,7	1,3	1,2	2,8

Примечание. Температура КР при его нанесении на подложку 210°C; температура подложки 23 °С.

На основании изложенного можно заключить, что введение ФПО в состав КР на основе ЛПЭ позволяет снизить время отверждения, а значит, повысить производительность деталей. При этом на достаточно высоком уровне сохраняется, а в отдельных случаях повышается адгезионная прочность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касперович О.М., Песецкий С.С., Полуянович В.Я. Некоторые результаты исследования адгезионного взаимодействия с металлами и полиолефинами полиэтилена с привитыми функциональными группами// Полимерные композиты-95: Тез. докладов Международной научно-технической конференции. –Солигорск, -1995. –С. 91-92.
2. Касперович О.М., Кузавков А.И., Полуянович В.Я., Песецкий С.С. Исследования адгезионного взаимодействия с металлами функционализированного ПЭ// Материалы, технологии, инструмент. –1996. –N3. –С. 10-14.
3. Полимерные смеси/ Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена -М.: Мир, 1981. -Т. 1. -С. 550 .
4. Пат. 5004782 США, МКИ С08L 51/06, С 08L 23/14. Термопластичные полимерные композиции/ Бартон А. (США); McGraw-Hill Inc. -№ 721308; Заявл. 29.09.89. Оpubл. 2.04.91; НКИ 355/68.