

УДК 621

КЛЕЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Л.Б. Якимцова^{1*}, канд. хим. наук, Я.К. Мартинкевич¹, Э.Т. Крутько², д-р техн. наук

¹Белорусский государственный университет (г. Минск, 220030, Беларусь;

*e-mail: yakimtsova@bsu.by)

²Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, 220006, Беларусь)

Поступила в редакцию 20.01.2023

Принята после доработки 21.02.2023

Принята к публикации 03.03.2023

DOI: 10.31044/1813-7008-2023-6-7-11

Определены показатели адгезии клеев на основе сополимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акриламидом, метакриламидом, акрилатом и метакрилатом натрия к силикатному стеклу и бумажным изделиям в зависимости от химической природы сомономера и соотношения мономерных звеньев в макромолекуле.

Ключевые слова: клей, разрушающее напряжение, сополимер, 2-акриламида-2-метилпропансульфонат натрия, акриламид, метакриламид, акрилат натрия, метакрилат натрия, силикатное стекло, бумажные изделия.

Введение

Среди промышленно производимых полимерных клеев широко распространены водорастворимые клеи, используемые при изготовлении упаковок и для приклеивания бумажных этикеток к стеклянным поверхностям тары — этикеточные клеи. Эти клеи можно получать щелочным гидролизом полиакрилонитрильных волокон с последующей нейтрализацией гидролизата [1]. Гидролизат представляет собой водно-солевой раствор сополимера (СП) акриламида (АА) и акрилата натрия (АNa) с мольным соотношением звеньев 3,3:6,7 и концентрацией полимера 23—32%. При изготовлении бумажных упаковок используются водные растворы высокомолекулярного полиакриламида (ПАА) [2].

Чтобы получить этикеточный клей необходимо учитывать, что на поверхности стекла локализованы гидроксильные группы, химически связанные с атомами кремния кремний-кислородной сетки [3]. Поэтому высокой адгезией к стеклу должны обладать полиме-

ры, содержащие полярные группы, способные к образованию водородных связей с поверхностными гидроксильными группами, а также ион-дипольному и химическому взаимодействию. Полярные боковые карбоксилатные группы входят в состав сополимеров АА и АNa, полученных щелочным гидролизом полиакрилонитрильных волокон или ПАА [1, 4].

Сополимеры АА и 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) также содержат полярные функциональные группы, применимы в качестве прочностных пропиточных составов для бумаги [5], что делает актуальной количественную оценку клеящей способности водных растворов сополимеров АМПСNa.

Цель исследования — определение прочности клеевого соединения при сдвиге в системе стекло—клей—бумажное изделие для СП АМПСNa с АА, метакриламидом (МAA), акрилатом и метакрилатом натрия (MANa) в зависимости от химической природы сомономера и соотношения мономерных звеньев в макромолекуле.

1. Зависимость мольной доли звеньев АМПСNa в сополимере (β) от мольной доли АМПСNa в мономерной смеси (α)

Соотношение АМПСNa:сомономер при синтезе СП, моль:моль	Сомономер	3:7	1:1	7:3	8:2
α , мол. дол.		0,3	0,5	0,7	0,8
β , мол. дол.	АА	0,23	0,38	0,61	0,72
	МАО	0,20	0,32	0,45	0,58
	АNa	0,16	0,25	0,34	0,43
	MANa	0,39	0,53	0,73	0,80

Методика эксперимента

В качестве клея использовали 10%-ные водные растворы гомо- и сополимеров АМПСNa с АА и МАО, АNa и MANa, полученные радикальной полимеризацией в присутствии иницирующей системы, состоящей из персульфата аммония и сульфита натрия.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии с помощью спектрометра BrukerAlpha с приставкой Platinum-ATR (Bruker, Германия).

Молекулярную массу сополимеров, ввиду отсутствия констант в уравнении Марка—Куна—Хаувинка, оценивали по величине характеристической вязкости путем сравнения ее с характеристической вязкостью и средне-вязкостной молекулярной массой гомополимеров.

Образцы для испытаний прочности клеевого соединения готовили между разнородными субстратами — стеклянной пластинкой и картоном плотностью 230 г (ТУ 400062502.001—2002), а также однородными субстратами, склеивая две полоски картона шириной 10 мм таким образом, чтобы площадь склейки составляла 100 мм². Использование вместо бумаги картона обусловлено низкими прочностными свойствами бумаги по сравнению с прочностью клеевого соединения. Для количественной оценки клеящей способности сополимеров АМПСNa применяли стандартный способ определения прочности клеевого соединения при сдвиге на разрывной машине РМУ-0.05-1. Расстояние между зажимами разрывной машины составляло 80 мм. Напряжение сдвига (σ , КПа) рассчитывали, как отношение разрушающей на-

2. Значения характеристической вязкости и молекулярной массы гомополимеров

Полимер	$[\eta]$, дл/г	M , Да
ПАМПСNa	2,03	$2,31 \cdot 10^6$
ПАА	3,50	$3,85 \cdot 10^6$
ПМАО	0,12	$2,7 \cdot 10^3$
ПАNa	1,95	$2,8 \cdot 10^5$
PMANa	1,13	$(1-2) \cdot 10^6$

грузки клеевого соединения к его площади при количестве измерений не менее десяти. Относительная ошибка измерения не превышала 10% при надежности 95%.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены зависимости мольной доли звеньев АМПСNa в сополимере (β) от мольной доли АМПСNa в исходной мономерной смеси (α), из которой следует, что при сополимеризации АМПСNa с АА, МАО и АNa происходит обеднение, а с MANa — обогащение сополимеров звеньями АМПСNa.

В табл. 2 представлены значения характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярной массы M гомополимеров: поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (ПАМПСNa), ПАА, полиакрилата натрия (ПАNa), полиметакриламида (ПМАО). Молекулярную массу определяли в соответствии с уравнением Марка—Куна—Хаувинка:

$$\text{ПАМПСNa } [\eta] = 5,31 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,72} \quad [6],$$

$$\text{ПАNa } [\eta] = 4,0 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,86} \quad [8],$$

$$\text{ПАА } [\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} M^{0,66} \quad [7],$$

$$\text{ПМАО } [\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66} \quad [9].$$

На рис. 1 показано химическое строение гомо- и сополимеров АМПСNa, АА, МАО, АNa и MANa.

На рис. 2 представлены зависимости адгезионной прочности клеевого соединения сополимеров АМПСNa с АА (1), МАО (2), АNa (3) и MANa (4) от мольной доли звеньев АМПСNa в СП (β) при склеивании картона с картоном; на рис. 3 — зависимости адгезионной прочности тех же сополимеров при склеивании картона со стеклом.

Сравнительный анализ показывает, как влияет химическая природа звеньев второго сомономера и соотношение мономерных

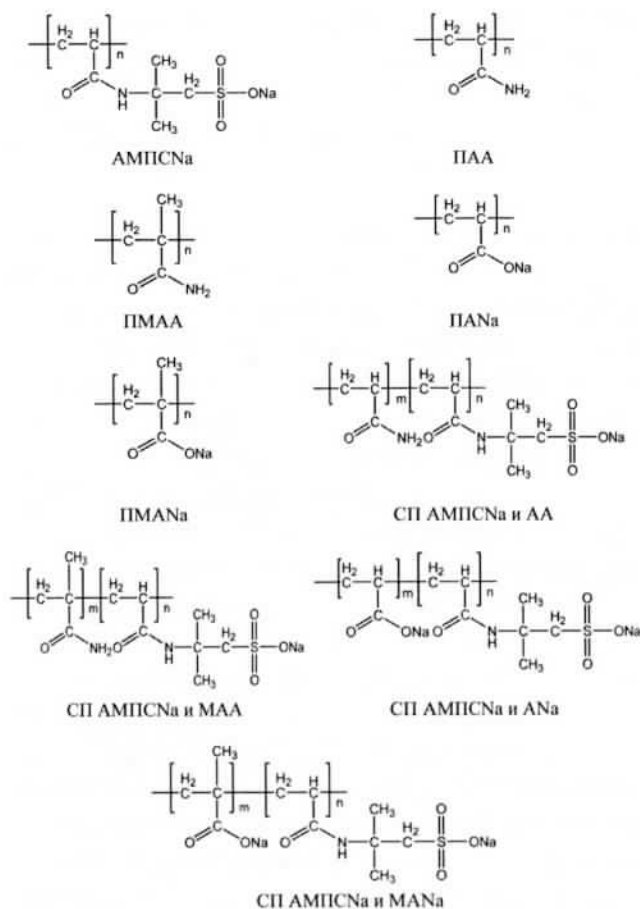


Рис. 1. Структурные формулы гомо- и сополимеров АМПСNa, АА, МАА, АNa и МANa

звеньев в СП на прочность клеевого соединения при сдвиге, если адгезионное соединение формируется между однородными (см. рис. 2) и разнородными (см. рис. 3) субстратами. При склеивании однородных субстратов (см. рис. 2, кривая 1) ПАА ($\beta = 0$) образует адгезионное соединение с большей прочностью (1080 КПа), чем ПАМПСNa ($\beta = 1$, $\sigma = 1003$ КПа). Увеличение содержания полярных звеньев АМПСNa в его сополимере с АА не увеличивает прочность сцепления высушенного полимерного клея. Адгезионная прочность при склеивании однородных субстратов ПМАА, PANa и PMANa составляет 57,6; 64,8 и 76,2% от прочности адгезионного соединения ПАА соответственно. Сопоставление с данными табл. 2 приводит к выводу, что адгезионная прочность клеевого соединения увеличивается по мере увеличения молекулярной массы гомополимеров от $2,7 \cdot 10^3$ Да у ПМАА до $(1-2) \cdot 10^6$ Да у PMANa.

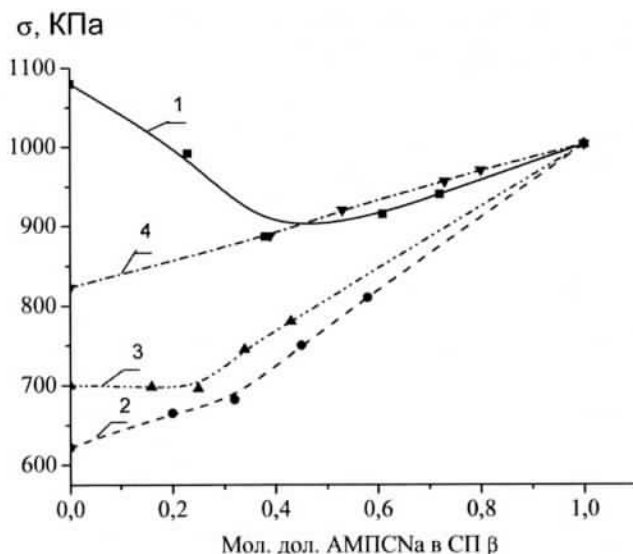


Рис. 2. Зависимости прочности клеевого соединения при сдвиге от мольной доли звеньев АМПСNa в сополимере при склеивании картона с картоном растворами СП АМПСNa с АА (1), МАА (2), ANa (3) и MANa (4)

При склеивании растворами гомополимеров разнородных субстратов прочность адгезионного соединения у ПАМПСNa ($\beta = 1$, $\sigma = 1090$ КПа) выше (см. рис. 3, кривая 1) по сравнению с ПАА ($\beta = 0$, $\sigma = 1010$ КПа). Прочность клеевого соединения в системе стеклянная пластинка—СП АМПСNa с АА—картон становится равна прочности полиакриламида при максимальной мольной доле звеньев АМПСNa $\beta = 0,72$. В макромолекулах СП АМПСNa с АА присутствуют группы NH и NH₂, способные образовывать водородные связи с гидроксильными группами на поверхности силикатного стекла. Кроме того, сульфатные функциональные группы сополимера могут взаимодействовать с гидроксильными группами стеклянной пластины с формированием двойного электрического слоя [10], поэтому возрастание доли звеньев АМПСNa в СП с АА увеличивает прочность адгезионного соединения, но незначительно. Зависимости адгезионных свойств сополимеров АМПСNa с АА, МАА, ANa и MANa от мольной доли звеньев АМПСNa в СП при склеивании картона со стеклом (см. рис. 3) показывают, что наибольшей прочностью клеевого соединения к стеклу обладает СП АМПСNa с АА, наименьшей — с MANa.

Появление минимума на кривых 1 рис. 2 и 3 ($\beta = 0,38$), по всей вероятности, связано

3. Характеристическая вязкость сополимеров АМПСNa и АА с различным содержанием звеньев АМПСNa

Наименование показателя	Численное значение					
α , мол. дол.	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8
β , мол. дол.	0,098	0,17	0,23	0,38	0,61	0,72
$[\eta]$, дл/г	3,75	4,47	4,91	3,06	4,51	4,87

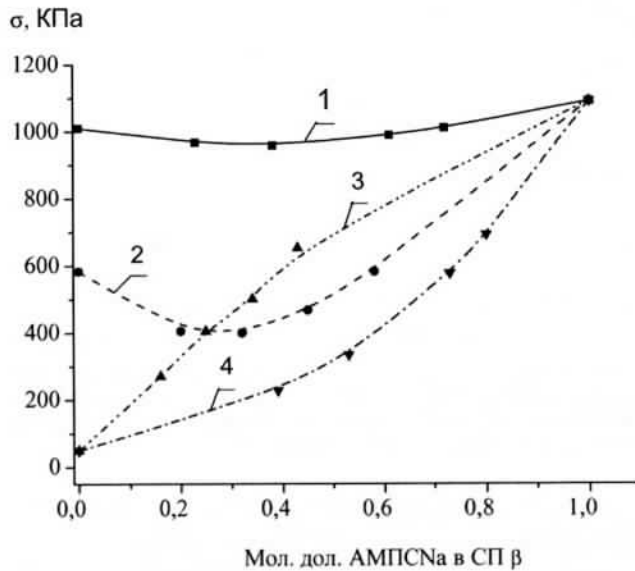


Рис. 3. Зависимости прочности клеевого соединения при сдвиге от мольной доли звеньев АМПСNa в сополимере при склеивании картона со стеклом растворами СП АМПСNa с АА (1), МАА (2), АNa (3) и МANa (4)

с уменьшением молекулярной массы сополимера, о чем свидетельствует снижение характеристической вязкости (табл. 3).

Сравнение зависимостей адгезионной прочности клеевого соединения сополимеров АМПСNa от мольной доли его звеньев при склеивании картона со стеклом (см. рис. 3) показывает, что с ростом содержания полярных сульфатных группировок в СП АМПСNa с АNa и МANa (кривые 3 и 4) наблюдается значительное увеличение прочности сдвига. ПАNa и ПMANa ($\beta = 0$) показали более низкие результаты адгезионной прочности по сравнению с ПАА и ПМАА (кривые 1 и 2). Возможно, одной из причин, влияющих на снижение клеевой прочности, является отсутствие водородных связей, возникающих за счет NH_2 -групп в гомо- и сополимерах с АА и МАА.

Самая низкая прочность сдвига была экспериментально получена для СП АМПСNa с МANa. Помимо отсутствия водородных связей при формировании адгезионного соединения со стеклом, свой вклад в пониже-

ние прочности вносит неполярная метильная группа у соли метакриловой кислоты. Отрицательное воздействие метильной группы в структуре сополимера подтверждает сравнение прочностных характеристик клеевого соединения СП АМПСNa с АА (кривая 1) и МАА (кривая 2) на рис. 3.

Сопоставление различных теорий адгезии полимеров к субстратам показало, что на прочность клеевого соединения влияет много факторов: молекулярная масса полимера и соответствующая ей характеристическая вязкость, природа полимера и субстрата, соотношение мономерных звеньев в СП, условия проведения эксперимента. Целесообразнее было бы сравнивать влияние химической природы сомономеров и соотношения звеньев в макромолекуле при одинаковой молекулярной массе сополимеров, однако получить такие сополимеры в условиях синтеза ввиду разной реакционной способности мономеров не удавалось.

Выводы

Таким образом, определены показатели адгезионной прочности клеевого соединения при сдвиге сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акриламидом, метакриламидом, акрилатом и метакрилатом натрия к силикатному стеклу и бумажным изделиям в зависимости от химической природы сомономера и соотношения мономерных звеньев в макромолекуле.

Наиболее высокие показатели адгезионных свойств и перспективу практического использования в качестве этикеточных клеев имеет сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акриламидом. Для склеивания бумажных изделий необходимо минимальное содержание звеньев 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в сополимере, для склеивания бумажного изделия с силикатным стеклом — максималь-

ное содержание полярных звеньев. Самые низкие показатели адгезионной прочности наблюдаются у сополимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с метакрилатом натрия.

Увеличение доли звеньев 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия в сополимерах с метакрилатом, акрилатом натрия и метакрилатом натрия приводит к возрастанию адгезионной прочности клеевого соединения как с силикатным стеклом, так и с бумажными изделиями. Показано влияние на адгезионную прочность не только химической природы и соотношения звеньев в сополимерах, но и длины полимерной цепи, оцениваемой по величинам характеристической вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринюк Е.В., Круль Л.П. Полимерные материалы на основе функционализированных полиакриламидов // Химия новых материалов и биологически активных веществ / О.А. Ивашкевич [и др.] / Под общ. ред. Д.В. Свиридова. Минск: БГУ, 2016. С. 77–97.
2. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид. М.: Химия, 1992. 192 с.
3. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 392 с.
4. Круль Л.П., Иванова Т.А., Якимцова Л.Б., Гринюк Е.В. Водорастворимые полимеры акриламида в качестве этикеточных клеев // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 5. С. 856–859.
5. Антонович О.А. Радиальная сополимеризация акриламида с солями 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты в различных средах: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Казань. 2005. 18 с.
6. Fisher L.W., Sochor A.R., Tan J.S. Chain characteristics of poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) polymers. Light-scattering and intrinsic-viscosity studies // Macromolecules. 1977. V. 10. No 5. P. 949–954.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 1. С. 30.
8. Mark-Houwink Parameters for Polymers [Электронный ресурс]. American Polymer Standards Corporation. Режим доступа: <http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 178–180.
10. Gursela A., Mohamad A.A., Muhammad F.M.N. Adhesion mechanism and failure modes in adhesively bonded joints // 4 International Conference on Material Science and Technology in Kizilcahamam / ANKARA (IMSTEC) & 18–20 October 2019. P. 108–114.

РУКОВОДСТВО АВТОРУ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ*

Автор (или коллектив авторов) осознает, что несет первоначальную ответственность за новизну и достоверность результатов научного исследования, что предполагает соблюдение следующих принципов:

- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведенных исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Авторы должны гарантировать, что результаты исследования, изложенные в предоставленной рукописи, полностью оригинальны. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любых формах, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы.
- Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования.
- Авторы не должны предоставлять в журнал рукопись, которая была отправлена в другой журнал и находится на рассмотрении, а также статью, уже опубликованную в другом журнале.
- Соавторами статьи должны быть указаны все лица, внесшие существенный вклад в проведение исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.
- Если автор обнаружит существенные ошибки или неточности в статье на этапе ее рассмотрения или после ее опубликования, он должен как можно скорее уведомить об этом редакцию журнала.

* Из Кодекса этики научных публикаций