

УДК 541.678.745

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ

Л.Б. Якимцова¹, канд. хим. наук, 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 22.02.2024

Принята после доработки 18.03.2024

Принята к публикации 11.04.2024

DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-7-29-32

Определены показатели адгезии клеев на основе сополимеров акриламида и акрилата натрия к силикатному стеклу и бумажным изделиям в зависимости от соотношения мономерных звеньев в макромолекуле. Для склеивания субстратов установлено оптимальное соотношение звеньев в сополимере.

Ключевые слова: клей, разрушающее напряжение, сополимер, акриламид, акрилат натрия, силикатное стекло, бумажные изделия.

Введение

Экологически безопасные водорастворимые клеи используются для изготовления картонных упаковок и для приклеивания бумажных этикеток к стеклянным поверхностям тары (этикеточные клеи). Высокой адгезией к стеклу обладают полимеры, содержащие полярные группы, способные к образованию водородных связей с гидроксильными группами на поверхности силикатного стекла, а также к ион-дипольному и химическому взаимодействию [1]. В качестве таких полимеров выступают сополимеры (СП), содержащие ионогенные и неионогенные звенья, в частности, СП 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с производными акриловой и метакриловой кислот [2]. Их недостатком является стоимость основного сомономера, который на постсоветском пространстве не производится.

С экономической точки зрения для клеевых соединений целесообразнее использовать сополимеры акриламида (АА) и акрилата натрия (АNa) [3], которые могут быть получены разными способами: щелочным гидролизом полиакрилонитрила и акрилонитрилсодер-

жащих полимеров с высоким содержанием акрилонитрильных групп, щелочным гидролизом полиакриламида (ПАА) и сополимеризацией АА с солями акриловой кислоты [4]. Первый способ не позволяет изменять состав СП с целью снижения количества звеньев АNa. Соплимеры, полученные вторым способом, имели более широкий диапазон соотношения звеньев, однако их клеящие свойства с увеличением степени гидролиза ухудшались [5]. Поэтому СП АА и АNa получали радикальной сополимеризацией мономеров.

Цель данной работы заключалась в количественном определении прочностных свойств клеевого соединения на основе СП АА и АNa к силикатному стеклу и бумажным изделиям в зависимости от соотношения ионогенных звеньев АNa и неионогенных звеньев АА в макромолекуле.

Методика эксперимента

В качестве клея использовали водные растворы концентрацией от 10 до 30% гомо- и сополимеров АА и АNa, полученные радикальной полимеризацией в растворе в присутствии персульфата аммония.

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

Длину цепей сополимеров оценивали методом вискозиметрии сопоставлением величин относительной вязкости с вязкостью и молекулярной массой ПАА и полиакрилата натрия (ПАНа).

Образцы для испытаний прочности клеевого соединения готовили между разнородными субстратами — стеклянной пластинкой и картоном (ТУ 400062502.001—2002), а также однородными субстратами, склеивая две полочки картона шириной 10 мм таким образом, чтобы площадь склейки составляла 100 мм². Использование картона вместо бумаги обусловлено низкой прочностью бумаги по сравнению с прочностью клеевого соединения. Для количественной оценки прочностных свойств СП АА и АNa применяли стандартный способ определения прочности клеевого соединения при сдвиге на разрывной машине 8001 (Китай). Расстояние между зажимами разрывной машины составляло 80 мм. Напряжение сдвига σ (КПа) рассчитывали как отношение разрушающей нагрузки клеевого соединения к его площади при количестве измерений не менее десяти. Относительная ошибка измерения не превышала 10% при надежности 95%.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено химическое строение СП АА и АNa.

Из табл. 1, где приведено содержание АNa в исходной мономерной смеси и звеньев АNa в СП, следует, что в случае радикальной сополимеризации АА и АNa в водном растворе имеет место обеднение СП звеньями АNa. Снижение относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ 0,02%-ных водных растворов гомо- и сополимеров в зависимости от мольной доли звеньев

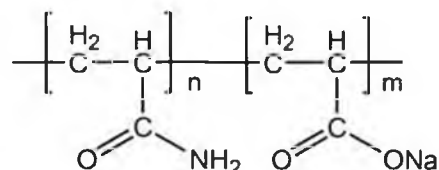


Рис. 1. Структурная формула СП АА и АNa

АNa в полимере свидетельствует об уменьшении длины цепи полимера по мере увеличения количества звеньев АNa. Снижение длины цепи сополимера связано с электростатическим взаимодействием заряженных макрорадикалов и акрилат-анионов в процессе синтеза. Чем ниже содержание акрилатных звеньев, тем ниже степень диссоциации и тем меньше электростатические эффекты отталкивания одноименных зарядов препятствуют присоединению акрилат-анионов к макрорадикалам в актах роста цепей [6].

Средневязкостная молекулярная масса полиакриламида и полиакрилата натрия была определена в соответствии с уравнениями Марка—Куна—Хаувинка:

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

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

Молекулярная масса ПАА составила $1,035 \cdot 10^6$ Да, что в 3,7 раза выше молекулярной массы ПАНа, равной $2,82 \cdot 10^5$ Да.

На рис. 2 показаны зависимости прочности клеевого соединения сополимеров АА и АNa от мольной доли звеньев АNa в СП при склеивании однородных субстратов — картона с картоном (кривая 1) и разнородных субстратов — картона со стеклом (кривая 2). Зависимости имеют экстремальный характер, поскольку увеличение содержания ионных звеньев АNa в СП способствует увеличению адгезионной прочности клеевого соединения, а уменьшение длины полимерной цепи, оцениваемой по показателям относительной вязкости, приводит к снижению прочности. Максимальное значение прочно-

Табл. 1. Зависимость содержания звеньев АNa в СП и относительной вязкости 0,02%-ных водных растворов полимеров от содержания АNa в исходной мономерной смеси

Полимер	ПАА	СП АА и АNa				ПАНа
Содержание АNa в смеси мономеров, мол. доли	0	0,3	0,5	0,7	0,8	1,0
Содержание звеньев АNa в полимере, мол. доли	0	0,17	0,33	0,42	0,50	1,0
$\eta_{\text{отн}}$	2,20	1,99	1,85	1,82	1,80	1,09

2. Зависимость прочности клеевого соединения СП АА и АNa с мольной долей акрилатных звеньев 0,33 от концентрации полимера

Субстрат	Концентрация СП, %	σ , КПа	Тип разрушения склейки при сдвиге
Картон—картон	10	1140	По субстрату вне клеевого шва
	20	1160	
	30	1110	
Картон—стекло	10	1190	На границе между адгезивом и стеклом
	20	1150	
	30	1040	

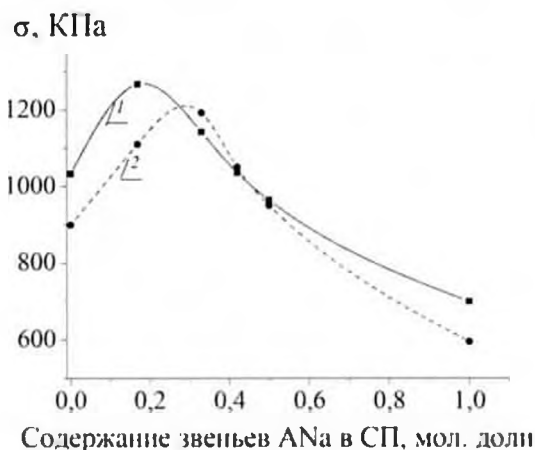


Рис. 2. Зависимости прочности клеевого соединения от мольной доли звеньев АNa в СП при склеивании картона с картоном (1) и картона со стеклом (2)

сти склейки для однородных субстратов (кривая 1) достигается при использовании клея с минимальным количеством звеньев АNa в СП, равным 0,17 мол. долей, тогда как при склеивании разнородных субстратов (кривая 2) содержание ионогенных звеньев в СП увеличивается до 0,33 мол. долей.

Смещение максимума в сторону увеличения содержания АNa в СП при склеивании картона со стеклом вполне закономерно, так как было показано [1], что высокой адгезией к стеклу будут обладать полимеры, содержащие полярные группы, в том числе, карбоксилатные. Характерной особенностью системы стекло—полимер является то, что поверхность стекла отличается низкой шероховатостью. Разрушение клеевого соединения при склеивании картона со стеклом происходит на границе между адгезивом и стеклом, т.е. происходит нарушение адгезии. Низкая шероховатость стекла приводит к меньшим показателям прочности при склеивании разнородных субстратов по сравнению со склеиванием однородных субстратов сополимера-

ми с одинаковым соотношением ионогенных и неионогенных звеньев.

Прочность клеевого соединения в зависимости от концентрации полимера в растворе исследовали на образце сополимера с мольной долей акрилатных звеньев 0,33 (табл. 2).

В соответствии с данными табл. 2 прочность клеевого соединения с ростом концентрации от 10 до 30% изменяется мало. Это может быть связано с тем, что с увеличением концентрации СП в водном растворе растет вязкость клея и снижается проникновение макромолекул СП вглубь пор картонного субстрата. Возрастание концентрации полимера способствует увеличению скорости высыхания клея, но практически не сказывается на прочности клеевого соединения.

Выводы

Таким образом, показано, что на прочностные свойства клеев на основе сополимеров акриламида и акрилата натрия к силикатному стеклу и бумажным изделиям влияет не только соотношение ионогенных и неионогенных звеньев в макромолекуле, но и длина полимерной цепи. Одновременное воздействие двух факторов приводит к экстремальной зависимости прочности клеевого соединения от мольной доли акрилатных звеньев в сополимере. Установлено оптимальное соотношение звеньев в сополимере для склеивания бумажных изделий и бумажного изделия с силикатным стеклом. Увеличение концентрации сополимера в водном растворе от 10 до 30% не повышает адгезионную прочность клеевого соединения.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Белорусского государствен-

ного университета и Белорусского государственного технологического университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов П.А., Лурье С.А. Теория идеальных адгезионных взаимодействий // Механика композиционных материалов и конструкций. 2007. Т. 13. № 4. С. 519—533.
2. Yakimtsova L.B., Martinkevich Ya.K., Krut'ko E.T. Adhesive materials based on copolymers of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate // Polymer Science. Series D. 2023. V. 16. No 4. P. 936—940. DOI: 10.1134/S1995421223040378.
3. 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.
4. Круль Л.П., Матусевич Ю.И., Гринюк Е.В. и др. Полиэлектrolитные гидрогели на основе гидролизата нитрона // Труды Белорусского государственного университета. Серия «Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем». 2008. Т. 3. Ч. 2. С. 59—69.
5. 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.
6. Maeva E., Severina I., Bondarenko S. et al. Acoustical methods for investigations of adhesively bonded structures: a review // Canadian Journal of Physics. 2004. P. 891—1025.
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>

ВНИМАНИЕ! ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ!

При представлении статьи в редакцию необходимо соблюдать следующие условия для учета в системе РИНЦ:

- указывать достоверное место работы автора (точное название организации, совпадающее с названием, зарегистрированным на сайте <http://elibrary.ru>);
- библиографические ссылки давать **без ошибок** (название статьи, полное название журнала, год, том, номер издания, страницы).

При несовпадении представленных и учтенных в elibrary данных автора система на запросы НЕ отвечает, т.к. не находит этих данных на своем портале.

В этом случае редакция не принимает никаких претензий.