

УДК 541.678.745

## ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ

Л.Б. Якимцова<sup>1</sup>, канд. хим. наук, Э.Т. Крутько<sup>2</sup>, д-р техн. наук

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет (г. Минск, 220030, Беларусь;

\*e-mail: yakimtsova@bsu.by)

<sup>2</sup>Белорусский 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 мм<sup>2</sup>. 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  $\sigma$  (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

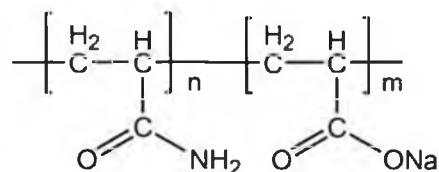


Рис. 1. Структурная формула СП АА и АNa

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, %	$\sigma$ , 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	

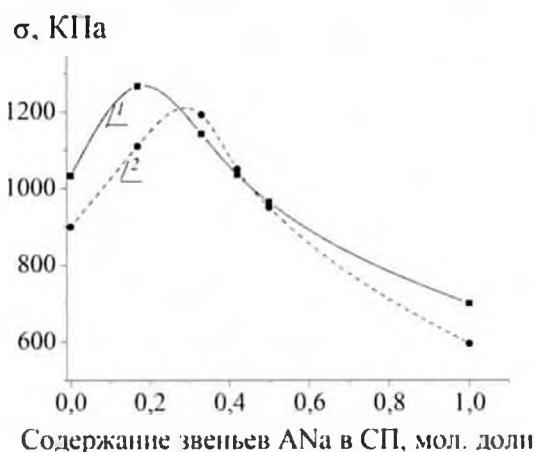


Рис. 2. Зависимости прочности клеевого соединения от мольной доли звеньев АNa в СП при склеивании картона с картоном (1) и картона со стеклом (2)

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.**