

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.(64 + 183)

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ЛИПКОСТЬЮ

© 2019 г. К. А. Бовальдинова^{a,b}, Н. Е. Шерстнева^{b,c}, М. М. Фельдштейн^b,
А. П. Москалец^{b,d,e,*}, А. Р. Хохлов^{d,f}

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

^bЛаборатория адгезивов на основе интерполимерных комплексов
119991 Москва, Ломоносовский пр., 27, Россия

^cРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^dИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^eМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

^fМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: a.p.moscalets@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2018 г.

После доработки 27.03.2019 г.

Принята к публикации 11.04.2019 г.

Представлены результаты по изучению адгезионных свойств чувствительных к давлению адгезивов на основе интерполимерных комплексов поливинилкапролактама и поли-N-изопропилакриламида с олигоэтиленгликолем. Поли-N-изопропилакриламид и поливинилкапролактама в таких водородно-связанных комплексах сохраняют способность к фазовому расслоению в присутствии воды при повышенных значениях температуры, что позволило получить адгезивы, обратимо теряющие липкость при нагревании. Анализ смачиваемости поверхности пленок поливинилкапролактама–олигоэтиленгликоль и поли-N-изопропилакриламид–олигоэтиленгликоль доказывает, что липкость теряется за счет гидрофобизации их поверхности при фазовом переходе. Температура переключения адгезивов зависит от содержания в них воды. Вместе с тем, для сухих композиций показано значительное снижение адгезии вблизи нижней критической температуры расслаивания.

DOI: 10.1134/S2308113919040016

ВВЕДЕНИЕ

Адгезивы представляют легкую (по массе), удобную в применении и недорогую альтернативу традиционным способам соединения материалов (пайка, сварка, клепка и т.д.). Особым классом адгезивов являются чувствительные к давлению адгезивы, которые, в отличие от термоплавких, для образования прочного контакта не требуют нагревания, а также не используют реакционноспособных мономеров, как в случае реактивных клеев. Указанные преимущества делают чувствительные к давлению адгезивы, или как их иногда называют “мягкие адгезивы”, незаменимыми при использовании в медицине и косметике.

Липкость мягких адгезивов связана с термической подвижностью сегментов цепей, поэтому полимерные композиции не проявляют чувстви-

тельной к давлению адгезии ниже температуры стеклования. Вместе с тем, растекание адгезива и, соответственно, смачивание им поверхности существенно зависит от приложенной внешней нагрузки, поэтому такие адгезивы и называются чувствительными к давлению. Выбор этой внешней нагрузки определяется целями применения и для каждого исследователя является в значительной мере произвольным.

Основные классы мономеров для производства мягких адгезивов хорошо известны уже более полувека [1]. Первые чувствительные к давлению адгезивы на основе интерполимерных комплексов появились немного позже, и их представителем, по-видимому, были смеси поливинилпирролидона (ПВП) и олигоэтиленгликоля (ПЭГ-400) [2]. Они обладают высокой адгезией к субстратам различной природы в широком интервале влажно-

содержания, несмотря на то, что исходные компоненты: стеклообразный ПВП и жидкий ПЭГ-400 — липкостью не обладают. Такие адгезивы образуются в результате формирования водородных связей, поэтому они легко растворяются в общих для каждого из компонентов растворителях — воде, этаноле, хлороформе и других. По той же причине им свойственна низкая сопротивляемость сдвигу, и они могут течь под нагрузкой. Несмотря на указанные недостатки, адгезивы на основе ПВП—ПЭГ уже давно применяются в некоторых коммерческих продуктах, где требуется их уникальная влагопоглощающая способность. В качестве примера приведем выпускаемые компанией “Procter & Gamble” отбеливающие полоски для зубов [3].

Большинство выпускаемых промышленностью чувствительных к давлению адгезивов обладают постоянством во времени состава и липкости, что в случае некоторых применений может оказаться недостатком. Например, прочно удерживаемые на коже пластыри и повязки в момент их удаления могут привести к повреждению кожи [4]. Такую проблему удается решить применением менее липких адгезионных материалов, но при этом возникает очевидное нежелательное снижение прочности фиксации. Более изящное решение данной проблемы состоит в получении адгезива, липкость которого может изменяться под действием некоторого параметра (температуры, кислотности среды, напряженности электрического поля и т. п.) [5].

Упомянутые выше адгезивы, полученные смешением высокомолекулярного ПВП с олигомерным ПЭГ, образуются при водородном связывании в интерполимерные комплексы, однако они не обнаруживают других полезных свойств в контексте управления их адгезией. Полимер близкого гомолога винилпирролидона, поливинилкапролактама (ПВКЛ), а также родственный ему карбоцепной полиамид, поли-N-изопропил-акриламид (ПНИПАМ), оказались совместимы с ПЭГ-400, что дало нам возможность на основе системы ПВКЛ либо ПНИПАМ—ПЭГ получить чувствительные к давлению адгезивы, обратимо теряющие липкость выше определенной температуры (температуры переключения). Настоящая работа посвящена изучению фазового поведения и адгезионных свойств термопереключаемых адгезивов на основе полимеров с НКТС, а также выяснению причин эффекта переключения адгезии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез полимеров ПВКЛ и ПНИПАМ

Высокомолекулярный ПНИПАМ ($M_w = 55 \times 10^4$, $D = 2.38$) синтезировали радикальной полимери-

зацией N-изопропилакриламида (“Sigma-Aldrich”, США) в тетрагидрофуране. В качестве инициатора использовали перекристаллизованный из этанола ДАК. Раствор мономера (20 мас. %) с инициатором (10^{-3} моль/л) заливали в ампулу, продували азотом для удаления растворенного кислорода и запаивали. Полимеризацию вели при 80°C в течение 24 ч. Полученный вязкий раствор ПНИПАМ смешивали с ацетоном и осаждали полимер в 10-кратный избыток гептана при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали гептаном и сушили в вакууме. Аналогичным образом получали из N-винилкапролактама (“Sigma-Aldrich”, США) высокомолекулярный ПВКЛ ($M_w = 25 \times 10^5$). Низкомолекулярный ПНИПАМ ($M_w = 58 \times 10^3$, $D = 1.96$) приобретали у компании “Sigma-Aldrich”.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе GPC-120 (“PolymerLabs”). Анализ проводили при 50°C в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, при скорости потока 1 мл/мин, концентрация полимера 1 мг/мл. Молекулярную массу рассчитывали по калибровочной кривой для ПММА-стандартов.

Приготовление адгезионных пленок

Адгезионные пленки получали методом полива из раствора в этаноле. Образцы сушили на воздухе в течение 24 ч (для анализа методом ДСК), а затем дополнительно в вакууме при 60°C в течение 2–3 суток до постоянной массы (для анализа методами ДМА и зондирования липкости).

Для проведения адгезионных испытаний требуемого влагосодержания достигали добавлением к полученным сухим адгезивам рассчитанного количества воды. Для ее равномерного распределения пленки накрывали антиадгезионной силиконизированной ПЭТФ пленкой и выдерживали в запаянном ПЭ пакете в течение 1–2 ч. Весовой контроль использовали для определения истинного содержания воды. Для изучения смачиваемости пленок использовали образцы пленок, высушенных как на воздухе, так и в вакууме.

Толщина полученных адгезионных пленок лежала в интервале 190–220 мкм при изучении адгезионных свойств и в интервале 180–250 мкм в остальных случаях.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Температуру стеклования T_g определяли по скачкам теплоемкости на термограммах ДСК. Термоанализатор “Mettler TA 4000/DSC 30” (продувка аргоном 50 мл/мин), откалиброванный по индию и галлию, использовали при анализе образцов ПВКЛ, а термоанализатор “Netzsch DSC 204 F1 Phoenix” (продувка азотом 150 мл/мин),

откалиброванный по индию, – образцов ПНИПАМ. Определяемые значения температуры стеклования представлены своими средними значениями. Образцы массой 5–35 мг помещали в стандартные алюминиевые кюветы с проколотыми крышками для испарения абсорбированной влаги при нагревании. При проведении анализа ДСК образцы сначала охлаждали жидким азотом от комнатной температуры до -100°C в течение 2–3 мин, а затем нагревали со скоростью 20 град/мин.

Для изучения холодной кристаллизации в адгезивах ПНИПАМ–ПЭГ образцы быстро замораживали в жидком азоте, выдерживали в нем в течение 1–2 мин, а затем переносили в предварительно термостатированную при -100°C камеру прибора. После выравнивания температуры в ячейке осуществляли анализ ДСК со скоростью нагревания 20 град/мин. В измерениях ДСК содержание поглощенной воды в смесях оценивали по теплоте испарения воды, а также взвешиванием образцов до и после сканирования. Для анализа использовали образцы адгезивов, высушенные на воздухе в условиях окружающей среды.

Определение углов смачивания

Угол смачивания пленок ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ измеряли с помощью тензиометра “DSA-25E” (“KRÜSS”, Германия). В качестве тестовой жидкости использовали бидистиллированную воду, объем капилляра составлял 2 мкл. Для каждого образца углы смачивания измеряли в интервале температуры 25–65 $^{\circ}\text{C}$ в разных местах поверхности пленок и определяли среднее полученных значений. Измерения краевого угла смачивания проводили со скоростью пять значений в секунду.

Различие в углах смачивания пленок, высушенных на воздухе и в вакууме, составляло не более 5 $^{\circ}$. Ниже представлены результаты для полностью сухих композиций.

Методы отслаивания и зондирования липкости

Тесты зондирования липкости проводили на анализаторе текстуры “TA.XTplus” (“Stable Micro Systems”, Англия). Для каждого образца снимали от 5 до 7 деформационных кривых. Диаметр стального штока 6 мм, нагрузка, при которой формировался адгезионный контакт, составляла 0.8 МПа, время формирования контакта 1 с. Скорость движения штока во время формирования адгезионного соединения и на стадии отрыва составляла 0.1 мм/с. Перед проведением каждого теста образцы выдерживали при заданной температуре в течение 5 мин. Механические параметры, такие как максимальное напряжение σ_{max} и практическая работа адгезии W_a , определяемая как площадь под кривой зондирования липкости, представлены средними значениями. При расче-

тах величин напряжения и деформации использовали пакет обработки данных Origin 8.0.

Прочность адгезионного соединения гидрогелей ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ оценивали также в методе отслаивания под углом 180 $^{\circ}$ с помощью того же анализатора текстуры “TA.XTplus”. Скорость отслаивания для всех образцов пленок составляла 10 см/мин. В качестве модели гидрофильного субстрата использовали предметное стекло, а гидрофобного – бутадиен-нитрильную пленку, толщиной 50 мкм. Для предотвращения деформации бутадиен-нитрильную пленку приклеивали к предметному стеклу эпоксидной смолой, обращая особое внимание отсутствию возможных дефектов при склеивании (складок, пузырей и т.д.). В качестве отслаиваемого материала использовали полиэтилентерефталатную пленку толщиной 50 мкм с нанесенным на нее адгезивом.

Динамический механический анализ

Реологические свойства адгезивов при одноосном растяжении измеряли на модульном реометре MCR-102 (“Anton Paar”, Австрия). Амплитуда деформации была выбрана в линейном режиме модуля упругости G' и составляла менее 0.3%. Для термостатирования использовали камеру STD-450. Скорость нагревания составляла 20 град/мин.

Изотермическая сорбция водяного пара

Равновесное содержание воды в липких пленках определяли гравиметрически по разности массы сухих образцов и выдержанных при постоянной относительной влажности. Требуемую относительную влажность воздуха обеспечивали раствором серной кислоты заданной концентрации. Данные для изотерм сорбции представлены в виде массы (г) воды, сорбированной одним граммом полимера.

Построение фазовых диаграмм

При построении фазовых диаграмм в качестве границы устойчивости фаз принимали температуру, при которой для данного состава наблюдалось видимое невооруженным глазом помутнение раствора.

Композиции, содержащие до 60 мас. % воды, испытывали в виде пленок на стеклянной подложке, поэтому для предотвращения испарения влаги накрывали силиконизированной ПЭТФ пленкой и дополнительно помещали в бюксы с притертой крышкой. Композиции, содержащие более 60 мас. % воды, испытывали в виде растворов в пробирках. В обоих случаях проводили весовой контроль до и после эксперимента, и уменьшение массы всей композиции составляло не более 1%.

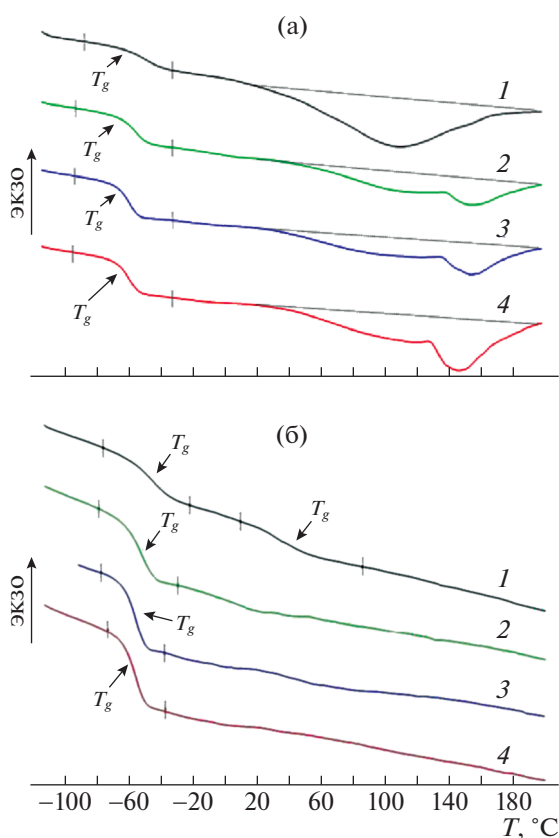


Рис. 1. ДСК-термограммы смесей ПВКЛ с содержанием ПЭГ-400 30 (1), 40 (2), 45 (3), 50 мас. % (4) при первом (а) и втором сканировании (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое поведение смесей ПНИПАМ–ПЭГ и ПВКЛ–ПЭГ

Бинарные смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с 30–50 мас. % ПЭГ-400 при комнатной температуре неограниченно растворимы в воде, этаноле и хлороформе. Образующиеся при испарении растворителя пленки по внешнему виду прозрачны и однородны, что свидетельствует в пользу хорошей совместимости компонентов за счет образования водородных связей [5, 6], как это имеет место в случае смеси ПВП–ПЭГ-400 [7].

По данным ДСК все изученные смеси являются аморфными и характеризуются температурой стеклования, которая смещается в область более низких значений температуры с увеличением концентрации ПЭГ-400. На ДСК кривых, соответствующих смесям ПВКЛ либо ПНИПАМ с 30–50 мас. % ПЭГ-400, отсутствуют переходы стеклования чистых компонентов – ПВКЛ, ПНИПАМ и ПЭГ, что подтверждает наличие только одной фазы.

На рис. 1 представлены термограммы ДСК для смесей ПВКЛ с различным содержанием ПЭГ-400.

При первом сканировании проявляются широкие эндотермы испарения сорбированной воды (1.9–3.5 мас. %), которые исчезают при повторном нагревании. Указанные эндотермы, за исключением чистого ПВКЛ, являются бимодальными, что указывает на наличие слабо (максимум на кривой ДСК ~110–120°C) и сильно (150–160°C) связанной воды. По результатам квантовохимических расчетов можно сделать вывод, что молекулы сильно связанной воды образуют “мостики” между концевыми ОН-группами ПЭГ и карбонильными группами ПВКЛ при образовании водородных связей [6]. Об образовании достаточно сильных нековалентных связей между компонентами также свидетельствуют значительные отрицательные отклонения [5, 6] температуры стеклования смесей от значений, предсказываемых уравнением Фокса [8]. Анализ указанных отклонений дает для доли звеньев ПВКЛ, сшитых цепочками ПЭГ посредством водородных связей, значение, близкое к 60% и практически не зависящее от состава смеси ПВКЛ–ПЭГ [5].

ДСК-термограммы смесей ПНИПАМ–ПЭГ качественно повторяют данные для ПВКЛ–ПЭГ с той лишь разницей, что количество сорбированной воды в первых менее 1 мас. %. Результаты квантовохимических расчетов показывают, что образование “мостиков” из молекул воды при образовании интерполимерного комплекса в этом случае также выгоднее, чем связывание с каждым из компонентов по отдельности [6]. Доля участвующих в образовании водородных связей звеньев ПВП–ПЭГ-400 20% [9], ПВКЛ–ПЭГ-400 – 58% [5] и ПНИПАМ–ПЭГ-400 – 10% [6].

Быстрое замораживание образцов приводит к тому, что ПЭГ-400, не связанный в комплекс, не успевает кристаллизоваться и остается в аморфном состоянии, а кристаллизуется уже в процессе нагревания, перед переходом плавления. Этот метод позволяет определить количество свободного ПЭГ, не участвующего в сшивке, если вязкость образца не слишком велика для переориентации цепей вдали от температуры плавления. На рис. 2 представлены термограммы ДСК, демонстрирующие процессы холодной кристаллизации в быстро замороженных композициях низкомолекулярный ПНИПАМ–ПЭГ-400.

Подобные явления холодной кристаллизации ПЭГ-400 были также описаны для адгезивов ПВП–ПЭГ [10]. Однако термограммы ПНИПАМ–ПЭГ сложнее: на них наблюдается две экзотермы холодной кристаллизации и две довольно асимметричные эндотермы плавления. Параметры ДСК для смесей ПНИПАМ с различным количеством ПЭГ-400 представлены в табл. 1. Если принять, что переход, соответствующий наибольшей температуре T_{m2} , относится к плавлению несвязанного или слабо связанного олигоэтиленглико-

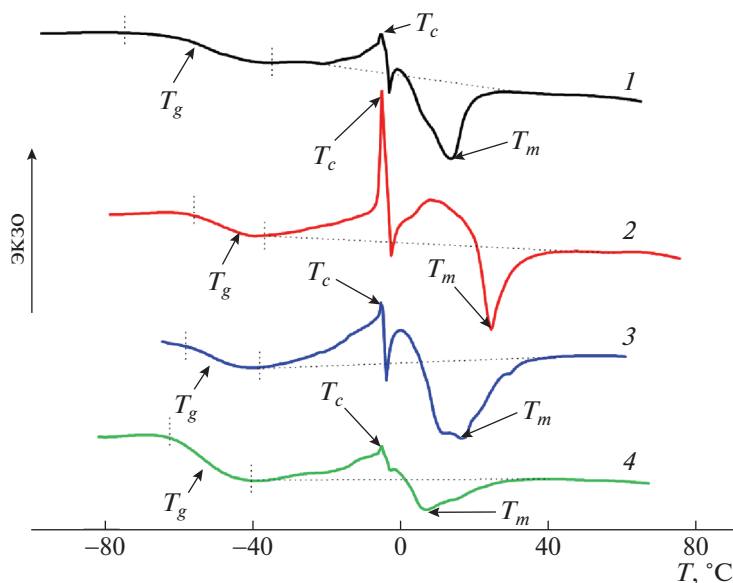


Рис. 2. Фазовое поведение смесей низкомолекулярного ПНИПАМ с содержанием ПЭГ-400 35 (1), 40 (2), 45 (3), 50 мас. % (4), согласно данным ДСК.

ля, то полученные теплоты плавления позволяют рассчитать долю звеньев ПНИПАМ, участвующих в образовании водородной связи:

$$M_H = \frac{M_1 \left(w_2 - \frac{\Delta H_{m2}}{\Delta H_{m, ПЭГ}} \right)}{1 + w_2 \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right)}, \quad (1)$$

где $M_1 = 113$, $M_2 = 400$ г/моль – молярные массы НИПАМ и ПЭГ-400 соответственно, w_2 – массовая доля, а $\Delta H_{m, ПЭГ} = 96.98$ Дж/г – удельная теплота плавления ПЭГ-400. Результаты расчета по формуле (1) приведены в табл. 1. Значения M_H , рассчитанные по модифицированному уравнению Фокса [6] и по уравнению (1) согласуются при $w_2 = 0.5$, т.е. в том случае, когда на ДСК термограмме не наблюдается значительной интерференции экзотермического пика кристаллизации с переходом плавления ПЭГ-400 (рис. 2). При содержании ПЭГ-400 от 35 до 45 мас. % такая интерференция двух процессов, возможно, объ-

ясняет расхождение в 1.5–2.0 раза с данными работы [6]. Отметим, что доля шивок, определенная для адгезивов ПВП–ПЭГ и ПВКЛ–ПЭГ двумя указанными методами, совпадает.

Адгезионные свойства смесей ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ

Смешение ПВКЛ или ПНИПАМ с ПЭГ позволяет получить липкие, высокоэластичные смеси, которые весьма похожи по свойствам на чувствительные к давлению адгезивы на основе ПВП–ПЭГ. В таких адгезивах роль олигоэтиленгликоля состоит не только в эффекте пластификации с целью уменьшить температуру стеклования – этот короткоцепной компонент участвует в образовании за счет водородных связей сетчатых структур, которые ответственны за липкость. Выбор длины цепи ПЭГ принципиален для получения оптимальных адгезионных свойств, поскольку создает оптимальный баланс свободного объема и энергии когезии [11].

Таблица 1. Температура стеклования, температура холодной кристаллизации T_c , теплота экзотерм холодной кристаллизации ΔH_{c1} , температура плавления T_m и теплота плавления ΔH_m , измеренные для смесей ПНИПАМ–ПЭГ

ПЭГ-400, мас. %	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{c1}, \text{Дж/г}$	$T_{m1}, \text{Дж/г}$	$\Delta H_{m1}, \text{Дж/г}$	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{c2}, \text{Дж/г}$	$T_{m2}, \text{Дж/г}$	$\Delta H_{m2}, \text{Дж/г}$	$M_H, \%$
35	-50.9	-5.4	3.08	-3.1	-0.13	-0.8	0.19	13.59	-9.67	5
40	-49.0	-5.0	5.99	-2.5	-0.13	7.9	7.02	24.58	-5.82	7
45	-50.3	-5.2	5.08	-4.0	-0.16	-0.2	2.05	11.68	-12.84	7
50	-53.7	-5.3	4.36	—	—	—	—	7.04	-4.47	10

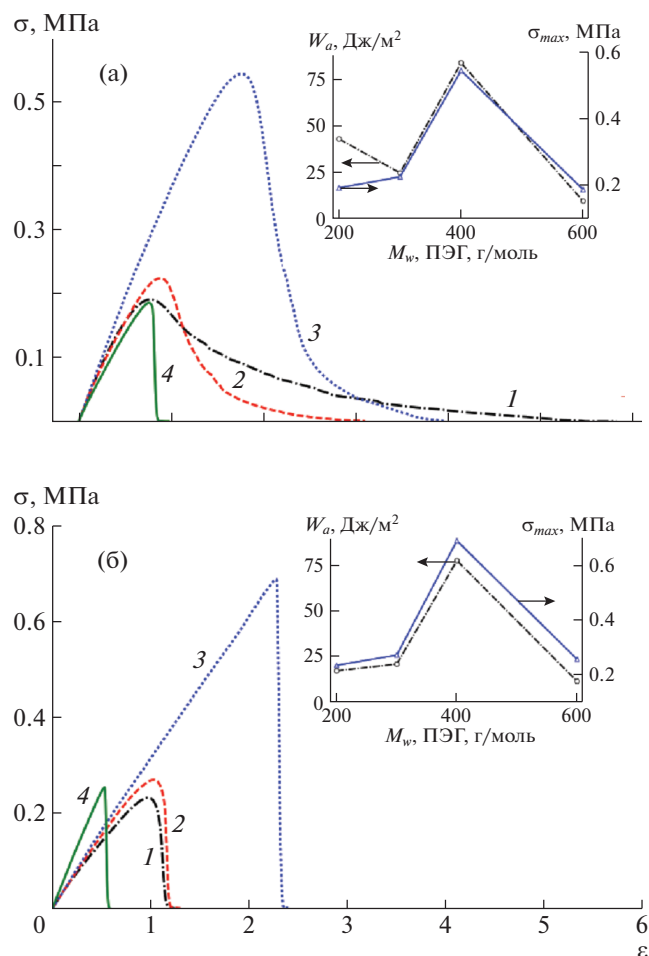


Рис. 3. Кривые зондирования липкости и практической работы адгезии композиций ПВКЛ с 45 (а) и 40 мас. % ПЭГ (б) для цепей ПЭГ с молекулярной массой $M_w = 200$ (1), 300 (2), 400 (3) и 600 (4) при 25°C. Пояснения в тексте.

Так, например, ПВКЛ неограниченно смешивается с олигоэтиленгликолями $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ с длиной цепи n от 1 (этиленгликоль) до 13 (ПЭГ-600), однако только при $n = 4, \dots, 13$ получаются липкие композиции (рис. 3). С короткоцепочечными ПЭГ ($n < 4$) получаются стеклообразные нелипкие пленки, а при $n > 13$ (ПЭГ-1500 и более) наблюдается фазовый распад смесей, и чувствительные к давлению адгезивы получить не удастся. Как показали наши исследования, качественно такая же картина характерна для смесей ПВП–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ (данные не приводятся).

Для оценки адгезионных свойств используют разнообразные методы, которые моделируют возможные способы применения адгезивов. Во всех методах характеристикой адгезионных свойств является способность сопротивляться от-

рыву под действием внешней силы, а количественной характеристикой является работа, затрачиваемая на разрушение этого адгезионного соединения [12]. Для “мягких” адгезивов значительную часть данной работы составляет работа по деформации полимера.

Метод зондирования липкости является достаточно иллюстративным и информативным методом для оценки прочности и типов разрушения адгезионного соединения, а также для понимания механизмов разрушения. Этот метод моделирует касание пальцем адгезионной пленки и оценку ее липкости по усилию, требующемуся для разрушения полученного адгезионного контакта.

На рис. 4 представлены результаты теста зондирования липкости адгезивов ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ в терминах практической работы адгезии W_a при различном содержании нековалентного сшивателя ПЭГ-400. Смесей ПВКЛ с 30 и 40 мас. % ПЭГ являются типичными твердыми чувствительными к давлению адгезивами, в которых вклад энергии когезионного взаимодействия превосходит вклад свободного объема. Для таких материалов кривые зондирования липкости имеют форму симметричных пиков, а механизм разрушения является адгезионным, при котором на поверхности стального штока не остается макроскопического остатка адгезионного материала. Переход к более пластичному типу деформации наблюдается при 45 мас. % ПЭГ. Кривые для чувствительных к давлению адгезивов с более высоким содержанием ПЭГ-400 (более 50 мас. %) соответствуют текучим адгезивам и демонстрируют когезионный тип разрушения [5]. Работа адгезии проходит через максимум при 40 мас. % ПЭГ-400.

Смеси ПНИПАМ–ПЭГ демонстрируют схожее со смесями на основе ПВКЛ адгезионное поведение [6]: композиции, содержащие 20 и 30 мас. % ПЭГ-400, представляют собой типичные твердые адгезивы, а смесь ПНИПАМ с 50 мас. % ПЭГ является липкой жидкостью. Кривая зависимости работы адгезии от содержания пластификатора проходит через максимум при 45 мас. % ПЭГ. Поскольку смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ демонстрируют переходный тип деформации, от твердого к текучему состоянию, в настоящем исследовании мы рассматриваем их в качестве модельных систем для разработки переключаемых чувствительных к давлению адгезивов.

Линейные вязкоупругие свойства комплексов N-замещенных полиамидов с олигомерным ПЭГ

Адгезионные свойства материалов зависят от тех же молекулярных параметров, которые также

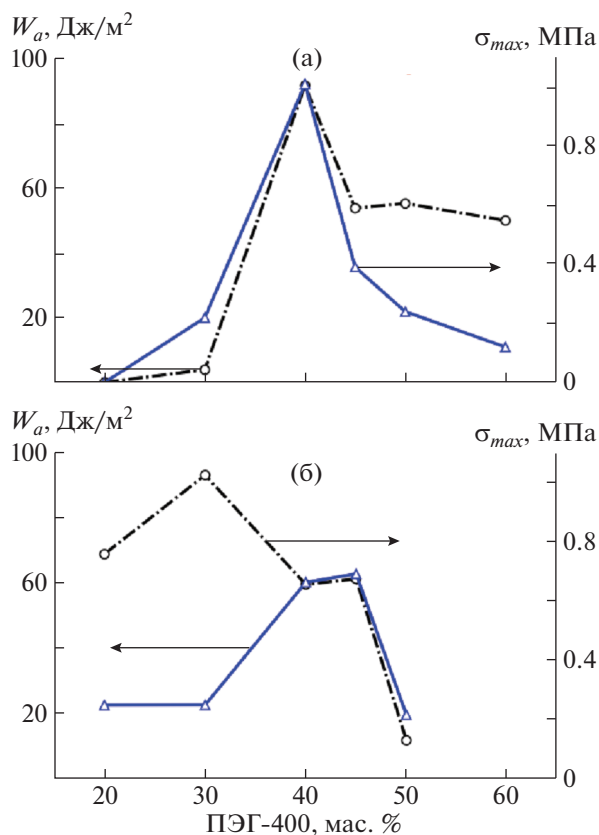


Рис. 4. Влияние содержания ПЭГ-400 на практическую работу адгезии W_a и максимальное напряжение отрыва σ_{max} для смесей ПВКЛ (а) и ПНИПАМ (б) при 25°C. Пояснения в тексте.

определяют их вязкоупругое поведение. Поэтому неудивительно, что адгезионные свойства и вязкоупругое поведение полимерных материалов тесно связаны [13]. Основной проблемой при создании новых чувствительных к давлению адгезивов является дуализм их свойств. При приложении давления, когда основным типом деформации чувствительных к давлению адгезивов является сдвиг, они должны вести себя как вязкие жидкости, растекающиеся по поверхности подложки и обеспечивающие ее смачивание. Однако для того, чтобы адгезионная связь не разрушалась столь же быстро и легко, как она сформировалась, на стадии разрушения адгезионного соединения чувствительный к давлению адгезив должен сопротивляться усилию отрыва, рассеивая большое количество механической энергии и обеспечивая высокую прочность адгезионного соединения.

Взаимосвязь между линейными вязкоупругими свойствами и чувствительной к давлению адгезией полимеров устанавливает критерий липкости Далквиста [14], согласно которому материал является липким, когда модуль сдвига G' при

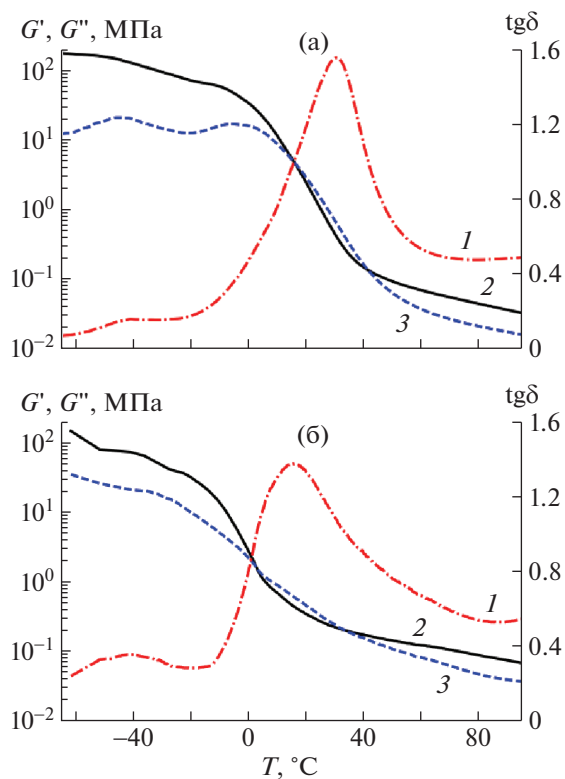


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла потерь $tg\delta$ (1) и модулей упругости G' (2) и потерь G'' (3) для смесей ПВКЛ (а) и ПНИПАМ (б) с 45 мас. % ПЭГ-400 при частоте деформации 1 Гц.

частоте деформации 1 Гц не превышает 0.1 МПа. При использовании данных ДМА при одноосном растяжении можно использовать известное уравнение:

$$2G'(1 + \nu) = E' \tag{2}$$

Здесь E' – модуль упругости при одноосном растяжении, а ν – коэффициент Пуассона, значение которого для наших целей можно положить равным 0.5. Учитывая критерий Далквиста, возможно применять данные ДМА для оценки влияния реологического поведения чувствительных к давлению адгезивов на адгезионные свойства материалов.

Данные, представленные на рис. 5, позволяют сравнить температурное поведение модулей упругости и потерь и тангенса угла потерь $tg\delta$ для смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400. Как следует из данных ДМА (рис. 5а), адгезив на основе ПВКЛ с ПЭГ (45 мас. %) демонстрирует плато вязкоупругости, начинающееся при ~40°C, т.е. при более высокой температуре, чем для смесей ПВП–ПЭГ [15]. Область значений G' , соответствующих критерию липкости Далквиста ($E' < 0.3$ МПа), лежит при температурах выше 31°C. Для чувствительных к давлению адгезивов на ос-

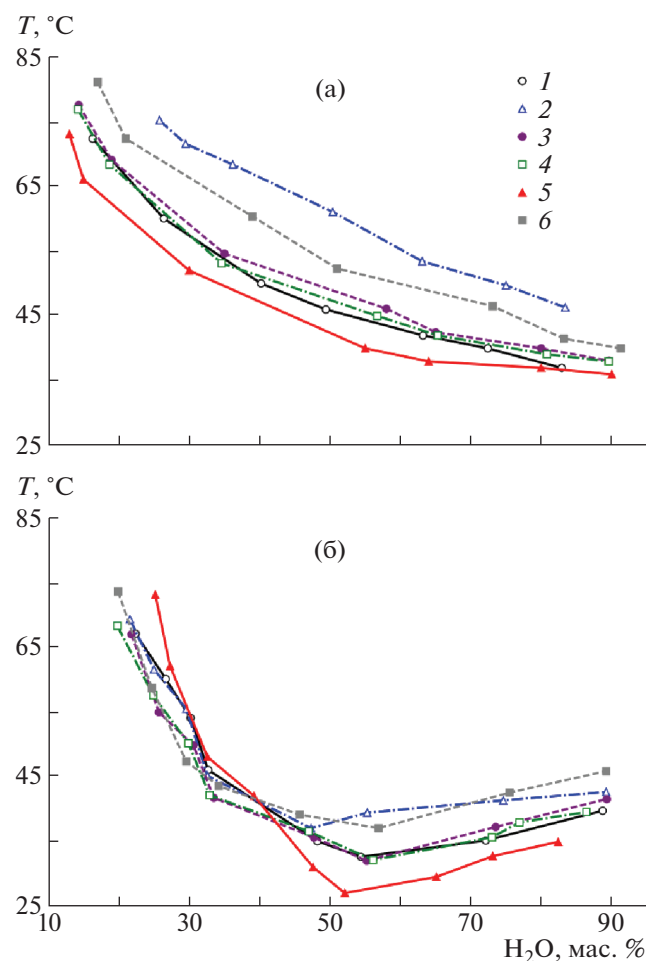


Рис. 6. Фазовые диаграммы для смесей ПВКЛ (а) и ПНИПАМ (б) с содержанием ПЭГ-400 0 (1), 25 (2), 30 (3), 40 (4), 45 (5) и 50% (6).

нове смесей ПНИПАМ–ПЭГ критерий Далквиста ($E' < 0.3$ МПа) выполняется при температурах выше 22°C (рис. 5б). Видно, что для смеси ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, переход от стеклообразного к вязкоупругому состоянию (первый максимум на кривой $\text{tg}\delta$) происходит при температурах на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ ниже, чем для смеси ПВКЛ–ПЭГ. Наши экспериментальные данные показывают, что композиции ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 обладают липкостью уже при комнатной температуре. Расхождения с критерием Далквиста связаны с тем, что данный критерий является эмпирическим, а выбор граничной величины 0.1 МПа в некоторой степени произвольным.

Фазовое разделение гидрогелей ПНИПАМ–ПЭГ и ПВКЛ–ПЭГ

Смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с олигомерными ПЭГ представляют собой надмолекулярные сетчатые комплексы. Они также демонстрируют

расслоение в воде при достижении НКТС [5, 6]. Однако фазовое поведение смесей ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ в водной среде, а также поведение НКТС для таких систем практически не изучено. На рис. 6 представлены фазовые диаграммы для систем ПВКЛ–ПЭГ– H_2O и ПНИПАМ–ПЭГ– H_2O .

Форма кривой для бинарной системы ПВКЛ– H_2O (рис. 6а) согласуется с литературными данными [16]. НКТС наблюдается при 36°C , ее положение смещено в область разбавленных растворов (менее 10 мас. % полимера), и эта величина немного выше, чем значение $\sim 30^\circ\text{C}$, представленное в работе [16]. Однако она хорошо согласуется с данными для ПВКЛ той же молекулярной массы из работы [17]. С ростом концентрации ПВКЛ температура помутнения повышается, достигая значения 72°C при 16.3 мас. % воды.

Форма кривых мутности для тройных систем ПВКЛ–ПЭГ– H_2O схожа с таковой для бинарного раствора ПВКЛ– H_2O . Для смесей с 25 и 50 мас. % ПЭГ наблюдается повышение критических значений температуры, а для смесей с 30, 40, 45 мас. % ПЭГ-400 – снижение. Наименьшие значения температуры фазового распада соответствуют комплексу с оптимальными адгезионными свойствами: ПВКЛ с 45 мас. % ПЭГ-400, (на $3\text{--}5^\circ\text{C}$ ниже, чем у чистого ПВКЛ).

Чистый ПНИПАМ демонстрирует НКТС = 32.6°C при 54 мас. % воды в смеси (рис. 6б). Так же как и для смесей ПВКЛ, для смесей ПНИПАМ с 20 или 50% содержанием пластификатора наблюдается повышение критических значений температуры, а для смесей с 30, 40, 45 мас. % ПЭГ-400 – снижение. Самые низкие критические температуры характерны для комплекса ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, значение НКТС снижается до 27.1°C (52 мас. % H_2O). В целом, полученные фазовые диаграммы свидетельствуют о том, что температура фазового распада изменяется для рассматриваемых адгезивов с различным количеством ПЭГ-400 и воды.

Внешние проявления макроскопически видимого явления разделения фаз одинаковы для смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400, и можно предположить, что причины и механизм такого поведения также идентичны для обеих систем. Для того чтобы установить происхождение изменения прозрачности пленок при переходе НКТС, было оценено влияние температуры и состава смеси на краевой угол смачивания смесей ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ (в обоих случаях содержание ПЭГ составляет 45 мас. %). Как было показано в работе [18], при изменении температуры с 25 до 40°C , угол смачивания пленок ПНИПАМ водой увеличивается с 58.5° до 87.9° . Это связано с изменением гидрофильно-гидрофобной структуры ПНИПАМ при достижении его НКТС

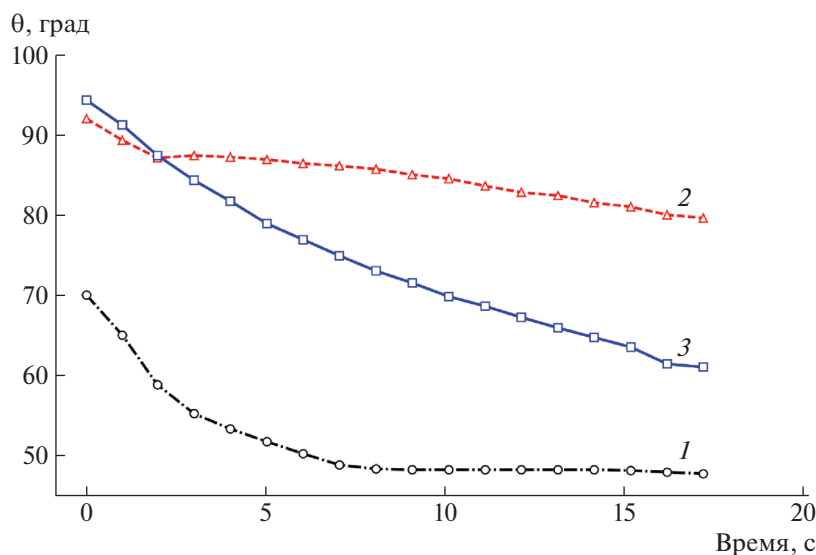


Рис. 7. Зависимость краевого угла смачивания адгезионных пленок ПНИПАМ–ПЭГ (55 : 45 мас. %) от времени при температуре 25 (1), 45 (2) и 65°C (3).

(~32°C): структурированная гидратная оболочка “плавится”, это приводит к агрегации гидрофобных изопропильных групп и, далее, к коллапсу полимерных цепей. По-видимому, такая же картина имеет место для комплексов ПВКЛ и ПНИПАМ с полиэтиленгликолем.

Измерить истинный равновесный угол смачивания водой для рассматриваемых адгезивов не представляется возможным, поскольку происходит сорбция воды гидрофильными полимерами, а также ее интенсивное испарение при повышенных значениях температуры (рис. 7). Поэтому в качестве характеристики поверхностных свойств мы использовали значения краевого угла смачивания, полученные в течение первой секунды образования контакта между каплей воды и поверхностью адгезионной пленки. В целом, вблизи НКТС пленки становятся непрозрачными и происходит гидрофобизация их поверхности (рис. 8). Данный процесс обратим, как и фазовый переход, наблюдаемый для чистых ПВКЛ, ПНИПАМ. Наши наблюдения косвенно подтверждаются результатами работы [19], в которой изучено поведение привитых к стеклянной подложке цепей ПНИПАМ и показано, что выше НКТС происходит гидрофобизация поверхности стекла. Для таких тонких пленок не возникает проблем, свойственных изученным нами адгезивам: химические привитые цепи не растворяются, а малая толщина пленок (несколько нм) способствует быстрому наступлению состояния равновесия. По этой причине, данные об углах смачивания, полученные в первые моменты формирования контакта адгезив–вода, вполне достоверно ха-

рактеризуют поверхностные свойства рассматриваемых систем.

Определение состава расслаивающихся фаз требует проведения дополнительных исследований, поэтому мы не можем сказать точно, происходит полное или частичное разрушение интерполимерного комплекса вблизи точки фазового перехода. По-видимому, частичное разрушение комплексов все же происходит, поскольку в воде, в которую помещали пленку адгезива ПВКЛ–ПЭГ или ПНИПАМ–ПЭГ выше НКТС, обнаруживается значительное количество ПЭГ-400.

Отметим также еще один факт, который требует дополнительного исследования. На рис. 8а достаточно хорошо заметно увеличение угла смачивания, т.е. рост гидрофобности полученных пленок, с увеличением содержания гидрофильного ПЭГ-400 в смесях с ПВКЛ. Данный эффект проявляется сильнее при высоких значениях температуры (~65°C), и также наблюдался на изотермах сорбции водяного пара указанными композициями (данные будут представлены в отдельной работе).

Температурное переключение адгезии комплексов термочувствительных полимеров с олигомерным ПЭГ

При обычных условиях ПВКЛ и ПНИПАМ не могут поглощать из паровой фазы достаточное для наблюдения фазового распада количество воды (20 мас. % и более): для этого требуются условия, близкие к 100%-ной влажности (рис. 9). Поэтому во время зондирования липкости с открытой поверхности адгезионной пленки, содержащей более 10 мас. % воды в своем составе, будет

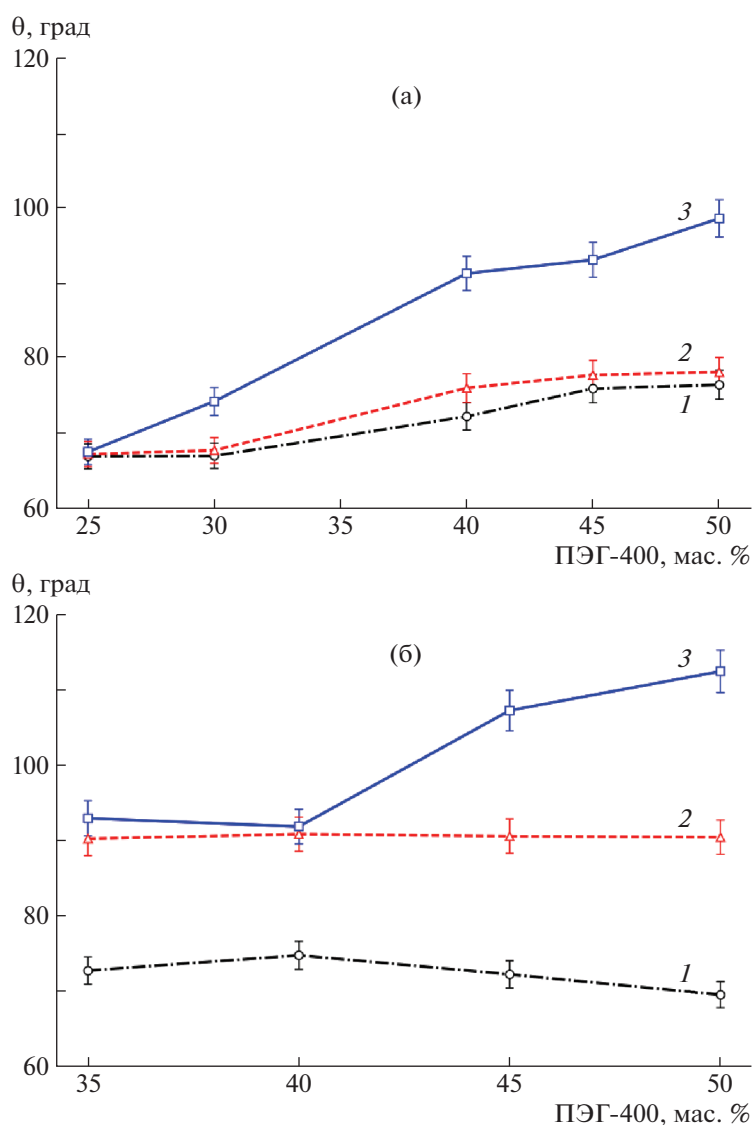


Рис. 8. Краевой угол смачивания адгезионных пленок ПВКЛ–ПЭГ (а) и ПНИПАМ–ПЭГ (б) в зависимости от содержания ПЭГ-400 в смесях при температуре 25 (1), 45 (2) и 65°C (3).

происходить интенсивное испарение влаги, особенно при повышенных температурах. Данное ограничение метода зондирования липкости заставило нас обратиться к методу отслаивания, в котором свободная поверхность адгезива во время проведения эксперимента закрыта отслаиваемым материалом (ПЭТФ и БНК пленки в нашем случае).

Влияние температуры и количества содержащейся в адгезивах воды на среднюю силу отслаивания под углом 180° от полярной подложки показано на рис. 10. В интервале температуры от 25 до 75°C композиции ПВКЛ–ПЭГ, содержащие 10 и 20 мас. % воды демонстрируют постепенное снижение адгезии с повышением температуры (рис. 10а) за счет ухудшения вязкоупругих

свойств. В отличие от них, гидрогели, содержащие 30 мас. % воды, демонстрируют потерю липкости в довольно узком температурном диапазоне: смесь ПВКЛ с 45 мас. % ПЭГ-400, содержащая 30 мас. % поглощенной воды, обратимо теряет адгезию в интервале температуры 40– 50°C . Отметим, также, что чем выше содержание поглощенной воды, тем ниже температура потери адгезии пленки. Так, температура фазового перехода, и соответственно, температура переключения адгезивов с 10 и 20%-ным содержанием воды достаточно высока и находится выше верхней границы, доступной авторам, по этой причине, вероятно, для этих композиций не было обнаружено полной потери липкости. Таким образом, температурное поведение адгезии в гидрогелях ПВКЛ–

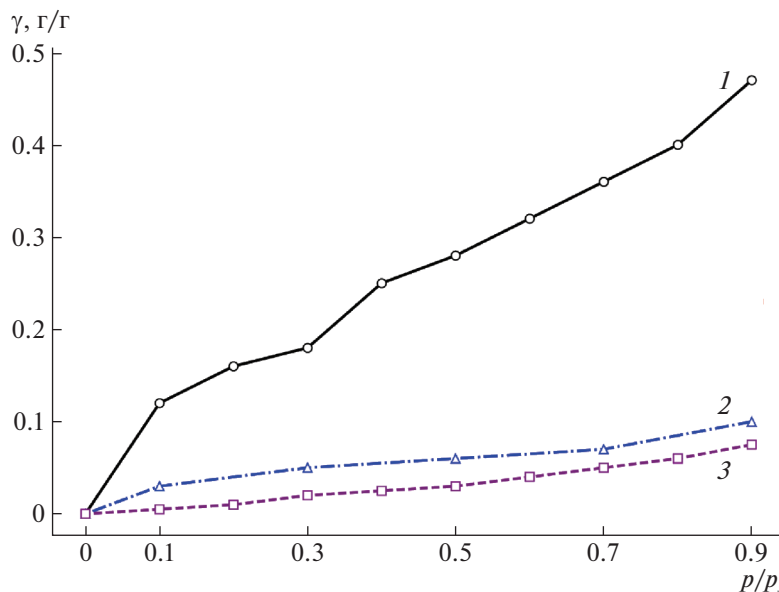


Рис. 9. Изотермы сорбции водяного пара композициями ПВП–ПЭГ 36 мас. % (1), ПВКЛ–ПЭГ 45 мас. % (2) и ПНИПАМ–ПЭГ 45 мас. % (3) при 25°С.

ПЭГ коррелирует с фазовым поведением смесей (см. рис. 6).

Как отмечалось ранее, фазовый переход в переключаемых адгезивах ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ индуцирует гидрофобизацию их поверхности. Как следствие, смачиваемость адгезивом гидрофильных субстратов должна снижаться, а гидрофобных – улучшаться. В целом, данная гипотеза подтверждается изучением отслаивания от гидрофобной подложки (БНК), и композиции с 10 и 20 мас. % H₂O демонстрируют увеличение адгезии к БНК (рис. 10в), однако необходимо помнить, что адгезия определяется не только смачиванием поверхности, но также и механическими свойствами смеси. По этой причине композиции с 30 мас. % воды из-за снижения когезионной прочности, вызванного фазовым расслоением (сенерезис), проявляют слабую адгезию при повышенных температурах и к неполярным подложкам тоже.

Качественно, адгезия отслаивания гидрогелей ПНИПАМ–ПЭГ, содержащих 10, 20 и 30 мас. % воды (рис. 10б, 10г), схожа с поведением ПВКЛ–ПЭГ: адгезия уменьшается с повышением температуры и полностью исчезает при 70–75°С при 30%-ном содержании влаги. Однако имеются некоторые различия: адгезия гидрогелей ПНИПАМ–ПЭГ значительно ниже, чем в системе ПВКЛ–ПЭГ, и понижается с повышением содержания воды в смесях. Для обеих систем ПВКЛ–ПЭГ и ПНИПАМ–ПЭГ фазовое поведение и температурное изменение адгезии полностью обратимы:

непрозрачная адгезионная пленка вновь становится прозрачной и липкой в течение нескольких минут в результате охлаждения и/или частичного испарения поглощенной воды.

Абсолютные значения силы отслаивания чрезвычайно велики: от 2088 до 770 Н/м при 25°С. В то время как для модельной системы чувствительных к давлению адгезивов на основе смесей ПВП–ПЭГ, максимальное значение силы отслаивания составляет 370 Н/м [20]. Причины более высокой адгезии отслаивания смесей ПВКЛ–ПЭГ по сравнению с ПВП–ПЭГ ясны: сила адгезии определяется прочностью сцепления и текучестью адгезионного материала. По данным квантовохимических расчетов прочность Н-связанных сетчатых комплексов ПВП–ПЭГ и ПВКЛ–ПЭГ, практически одинакова [5], однако сетка ПВКЛ–ПЭГ намного плотнее, чем у ПВП–ПЭГ, что приводит к более сильной адгезии.

Сухие адгезивы ПВКЛ–ПЭГ-400 не демонстрируют термоперключаемой адгезии, но при температурах выше НКТС наблюдается зависящее от субстрата скачкообразное изменение силы отслаивания (рис. 11), которое, вероятно, связано со структурными изменениями в полимере, которые схожи с коллапсом цепей в водных средах. Эти структурные изменения приводят к тому, что адгезия к полярным субстратам падает, а к неполярным – возрастает. Данный факт напоминает описанное выше явление термоперключения адгезии в присутствии воды (рис. 10). Как видно из графиков на рис. 11а, сопротивление отслаиванию ПВКЛ–ПЭГ от полярной подложки при-

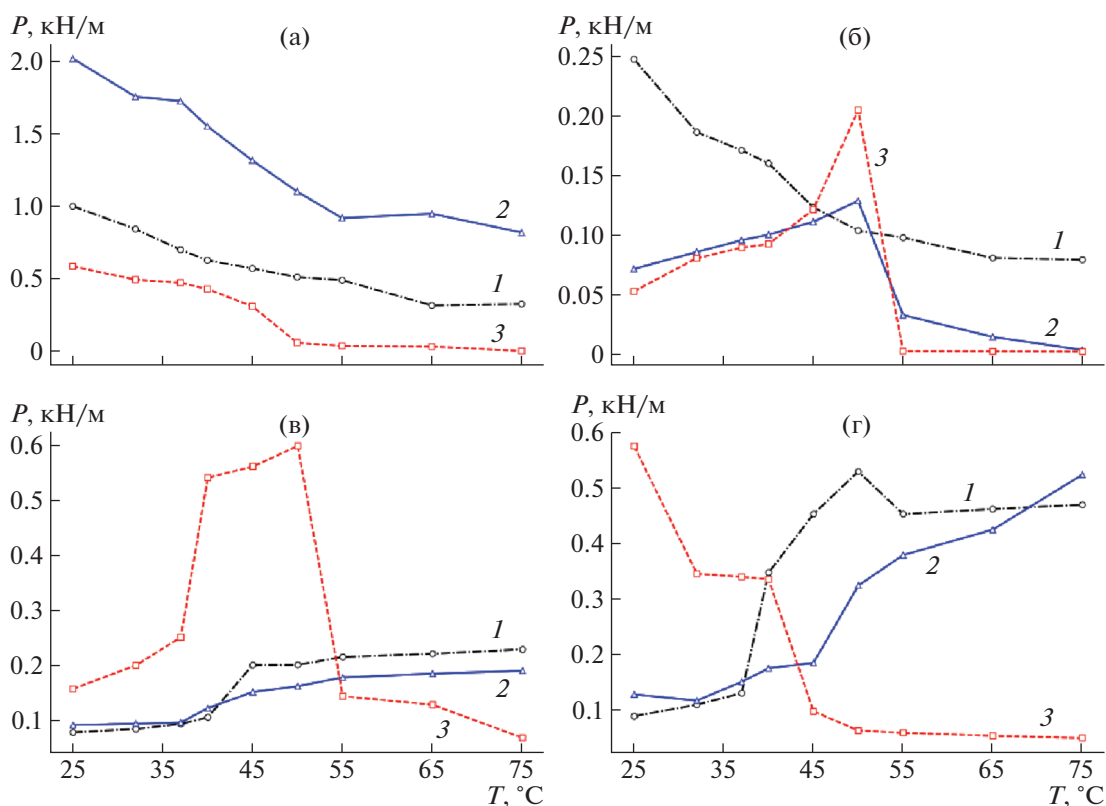


Рис. 10. Температурная зависимость сопротивления отслаиванию P под углом 180° от полярной (а, б) и неполярной (в, г) подложек для гидрогелей ПВКЛ (а, в) и ПНИПАМ с ПЭГ (45 мас. %) (б, г), содержащих 10 (1), 20 (2) и 30 мас. % (3) воды. Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

близительно постоянно в интервале температур 25–55 °C, а выше 65 °C – снижается в 3–5 раз. Для неполярной подложки наблюдается обратная ситуация: выше 32 °C сила отслаивания резко повышается до $(400 \pm 50 \text{ Н/м})$, а затем постепенно понижается из-за размягчения полимера.

Для чувствительных к давлению адгезивов на основе ПНИПАМ–ПЭГ характерно качественно такое же поведение (рис. 10б) с той лишь разницей, что липкость к полярной подложке практически полностью пропадает при температуре выше 50 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе описаны новые гидрофильные переключаемые чувствительные к давлению адгезивы на основе комплексов полимеров с НКТС и изучены молекулярные структуры, отвечающие за их адгезионную прочность. В связи с этим, возможно направленное молекулярное конструирование чувствительных к давлению адгезивов с заданным комплексом физико-механических свойств. Выявлен целый спектр инструментов, позволяющих регулировать баланс между

когезионной прочностью и свободным объемом, что необходимо для оптимизации физических, сорбционных, механических и, в частности, адгезионных свойств полимерных адгезионных материалов. Возникновение чувствительной к давлению адгезии, в исследованных переключаемых чувствительных к давлению адгезивов, является следствием образования Н-связанной надмолекулярной сетчатой структуры, которая определяет их физико-химические свойства.

Сочетание адгезионных свойств с высокой водопоглощающей способностью, типичной для гидрогелей, а также переключение в зависимости от температуры, количества сорбированной воды и природы субстрата, характеризует термочувствительные к давлению адгезивы как особый класс инновационных полимерных композитов, обладающих уникальной комбинацией функциональных свойств. Сухие композиции таких чувствительных к давлению адгезивов оказываются липкими как к гидрофильным, так и к гидрофобным субстратам, что определяет их использование в широком спектре областей применения, в первую очередь, медицина и косметология. Новые чувствительные к давлению адгези-

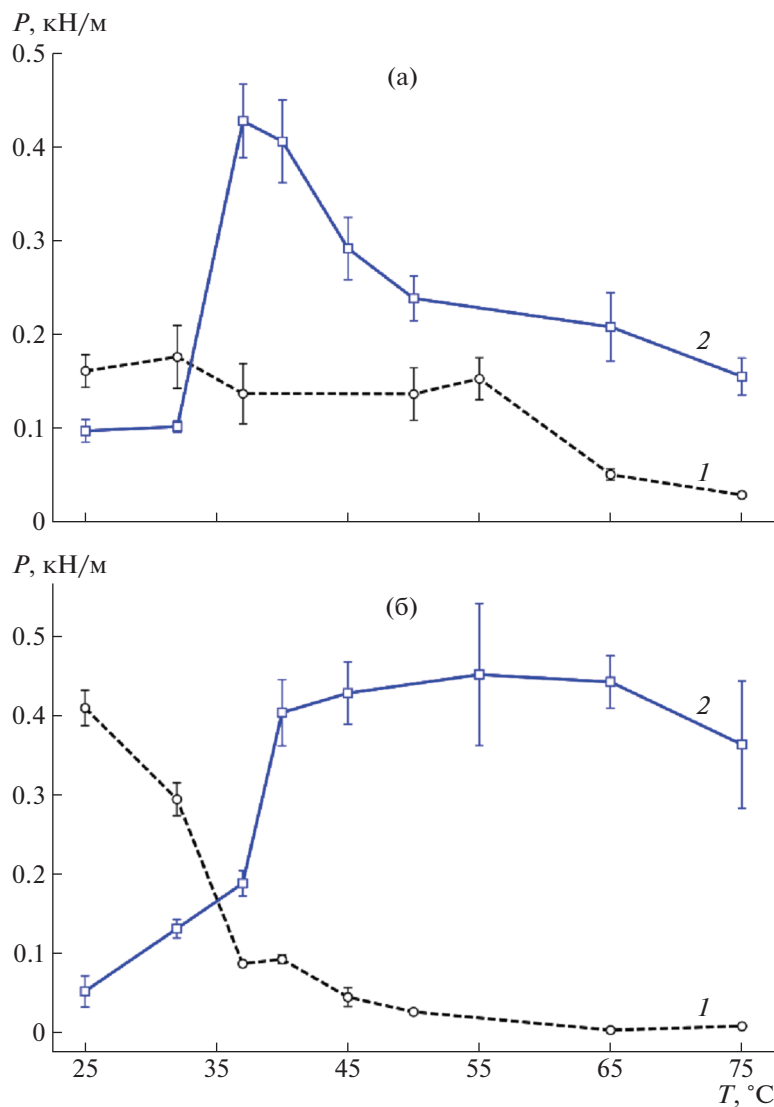


Рис. 11. Влияние температуры на сопротивление отслаиванию сухих смесей ПВКЛ (а) и ПНИПАМ (б) с ПЭГ-400 (45 мас. %) от полярной (1) и неполярной (2) подложек. Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

вы, описанные в настоящей работе, а также метод их получения, основанный на простом с технологической точки зрения смешении исходных полимеров, позволяет применять их в промышленных масштабах.

Авторы выражают благодарность Е.В. Черниковой (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в синтезе полимеров и проведении исследований ГПХ. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. М.М. Фельдштейн благодарит ООО “Умные адгезивы” за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Eds. by I. Benedek, M.M. Feldstein. CRC PRESS: New York, 2009.
2. Васильев А.Е., Платэ Н.А., Фельдштейн М.М., Шварц И.Ш., Тутов А.П., Максименко О.О., Тохмахчи В.Н., Малхазов Л.Б., Оганов Р.Г., Метелица В.И., Пиотровский В.К., Дуденас Г.Э., Макаускас И.И., Бертулис А.П. А.с. 1459215 СССР.
3. Singh P., Cleary G.W., Mudumba S., Feldstein M.M., Bayramov D.F. Pat. 9532935 USA.
4. Menichol L., Lund C., Rosen T., Gray M. // Orthopaedic Nursing / National Association of Orthopaedic Nurses. 2013. V. 32. P. 267.
5. Feldstein M.M., Bovaldinova K.A., Bermesheva E.V., Moscalets A.P., Dormidontova E.E., Grinberg V.Y.,

- Khokhlov A.R.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 16. P. 5759.
6. *Bovaldinova K.A., Feldstein M.M., Sherstneva N.E., Moscalets A.P., Khokhlov A.R.* // *Polymer*. 2017. V. 125. P. 10.
7. *Feldstein M.M., Lebedeva T.L., Shandryuk G.A., Koto-min S.V., Kuptsov S.A., Igonin V.E., Grokhovskaya T.E., Kulichikhin V.G.* // *Polymer Science A*. 1999. V. 41. № 8. P. 854.
8. *Fox T.G.* // *Bull. Phys. Soc.* 1956. V. 1. P. 123.
9. *Feldstein M.M., Shandryuk G.A., Platé N.A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 971.
10. *Feldstein M.M., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A.* // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 5339.
11. *Feldstein M.M., Bermesheva E.V., Jean Y.C., Misra G.P., Siegel R.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 119. № 4. P. 2408.
12. *Берлин А.А., Басин В.Е.* Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969.
13. *Feldstein M.M., Siegel R.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2012. V. 50. P. 739.
14. *Dahlquist C.A.* // *Treatise on Adhesion and Adhesives*. New York: Marsel Dekker. 1969. P. 219. V. 2.
15. *Novikov M.B., Roos A., Creton C., Feldstein M.M.* // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 3559.
16. *Cortez-Lemus N.A., Licea-Claverie A.* // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 53. P. 1.
17. *Kirsh Yu.E.* // *Prog. Polym. Sci.* 1993. V. 18. P. 519.
18. *Bhandary D., Benková Z., Cordeiro M.N.D.S., Singh J.K.* // *Soft Matter*. 2016. V. 12. P. 3093.
19. *Takei Y.G., Aoki T., Sanui K., Ogata N., Sakurai Y., Okano T.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 21. P. 6163.
20. *Chalykh A.A., Chalykh A.E., Novikov M.B., Feldstein M.M.* // *J. Adhesion*. 2002. V. 78. № 8. P. 667.