

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук

*На правах рукописи*

БОВАЛЬДИНОВА КЕРМЕН АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА «УМНЫХ» ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ  
АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории Физической химии полимеров  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии  
наук (ИНЭОС РАН)

**Научный руководитель:** **Хохлов Алексей Ремович**  
вице-президент РАН, академик, доктор физико-  
математических наук, заведующий лабораторией  
физической химии полимеров ИНЭОС РАН им. А.Н.  
Несмеянова

**Официальные оппоненты:** **Чалых Анатолий Евгеньевич**  
доктор химических наук, профессор, заведующий  
лабораторией структурно-морфологических  
исследований ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрукмина

**Межуев Ярослав Олегович**  
доктор химических наук, профессор РХТУ им. Д.И.  
Менделеева

**Ведущая организация:** Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С.  
Петрова»

Защита состоится «28» июня 2018 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета  
Д 002.250.02 по присуждению учёной степени кандидата химических наук при Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, В-334, ул.  
Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на сайте [ineos.ac.ru](http://ineos.ac.ru).

Автореферат разослан «                      »                      2018 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.250.02,  
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Общеизвестно, что свойства различных материалов определяются их молекулярной структурой. Знание зависимости «структура – свойство» является крайне желательным для создания новых материалов с заданными свойствами. Однако исследование структуры материалов на молекулярном уровне требует использования самых современных методов и подходов и обоснованно рассматривается как проблема фундаментальной науки. В то же время, для управления свойствами материалов необходимо понимание молекулярных основ, ответственных за проявление этих свойств.

Чувствительные к давлению адгезивы (ЧДА) остро востребованы в различных областях промышленности, в быту и медицине. ЧДА – это материалы, образующие прочные адгезионные соединения с различными субстратами при приложении к плёнке адгезива небольшого внешнего давления (сравнимого с лёгким прижатием пальцем) в течение короткого промежутка времени (несколько секунд). Не будет преувеличением сказать, что жизнь современного человека немыслима без ЧДА. В этой связи, прикладная значимость проблемы разработки новых адгезивов не вызывает сомнений.

Настоящая работа сочетает фундаментальный подход с прикладным, так как работа направлена на удовлетворение потребностей промышленности и медицины в новых материалах с заданными функциональными характеристиками. Сочетание адгезионных свойств с высокой водопоглощающей способностью, типичной для гидрогелей, характеризует разрабатываемые в настоящей работе ЧДА на основе интерполимерных комплексов как особый класс полимерных композиций, обладающих уникальной комбинацией характеристических свойств. Благодаря наличию нижней критической температуры смешения (НКТС) в исходных полимерах адгезионные материалы на основе поли(N-винилкапролактама) (ПВКЛ) и поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) с олигомерным полиэтиленгликолем (ПЭГ) можно классифицировать как переключаемые ЧДА. Такое необычное поведение переключаемых адгезивов кроется в их молекулярной и надмолекулярной структуре. Эти адгезивы могут обратимо отлипать или прилипать при определённых температуре, содержании абсорбированной воды и полярности субстрата, что определяет возможность их использования в широком спектре областей применения, таких как медицина, косметология и фармацевтика.

**Целью настоящего исследования** является изучение зависимости «структура – свойство» новых гидрофильных ЧДА, полученных путём смешения полимеров, изначально не обладающих липкостью, но претерпевающих фазовый переход при НКТС, а также изучение механизма их молекулярного взаимодействия, фазового состояния, адгезионных и механических свойств.

При выполнении работы были поставлены и решены следующие задачи:

- Определить, являются ли смеси ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ чувствительными к давлению адгезивами, и если да, то, как наличие критической температуры смешения ПВКЛ и ПНИПАМ с водой влияет на адгезионное поведение смесей указанных интерполимерных комплексов.

- Изучить влияние НКТС на адгезионные свойства интерполимерных комплексов в целом.

- Исследовать механизмы межмолекулярного взаимодействия в системах ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ и сравнить их с модельными гидрофильными ЧДА на основе интерполимерных комплексов ПВП – ПЭГ.

- Исследовать фазовое поведение комплексов, построить диаграммы фазовых состояний систем в широком диапазоне составов смеси.

- Изучить физические свойства ЧДА на основе смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ на макроскопическом уровне (реологические, адгезионные свойства, гидрофильность/гидрофобность и влагопоглощение) как функции состава композиции.

### **Научная новизна работы**

- Впервые были получены гидрофильные ЧДА на основе комплексов полимеров, обладающих НКТС, способные обратимо терять адгезию при определённом содержании поглощённой воды и температуры, а также гидрофильности субстрата.

- Определены типы молекулярных структур композиций, образованных в результате нековалентного взаимодействия функциональных групп плёнкообразующего полимера и олигомерного телехелика, ответственные за проявление гидрофильным комплексом чувствительной к давлению адгезии.

- Обоснована взаимосвязь между механизмами молекулярного взаимодействия функциональных групп макромолекул комплексов с фазовым поведением, вязкоупругими, механическими и адгезионными свойствами, а также сорбционной способностью стехиометрических водородно-связанных комплексов ЧДА.

### **Практическая значимость работы**

Полученные ЧДА на основе комплексов ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ могут быть полезны в ряде практических применений, их можно использовать в различных продуктах технического, бытового и медицинского назначения. В частности, адгезивы обратимо отлипающие от субстрата при температурах выше критической могут быть использованы для безболезненного снятия кожных аппликаций в медицине, для рекламных изделий многократного использования, в энергосберегающих технологиях отмывки стеклянной, металлической и пластиковой тары от

липких этикеток. Упомянутые возможные сферы использования термоперключаемых адгезионных композиций не исчерпывают список их потенциального применения.

### **Положения, выносимые на защиту**

▪ Количественная взаимосвязь между молекулярной структурой, стехиометрией водородно-связанных комплексов N-замещённых полиамидов (ПВКЛ, ПНИПАМ) с олигомерным ПЭГ, с одной стороны, и их адгезионными свойствами, с другой стороны.

▪ Описание вкладов релаксационных, механических и адгезионных свойств, а также параметров парного взаимодействия гидрофильных переключаемых ЧДА в их адгезионное поведение.

### **Личный вклад автора**

Постановка задач исследования, разработка подходов к их решению, непосредственное проведение экспериментов по синтезу полимеров, получении на их основе чувствительных к давлению адгезивов, подготовка образцов плёнок к испытаниям и проведение соответствующих испытаний, а также анализ и обобщение полученных результатов и их оформление в виде научных публикаций и докладов проведены автором лично, либо при непосредственном участии автора.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 37-ой Ежегодный съезд Адгезионного сообщества (Сан-Диего, Калифорния, США, 23-26 февраля 2014 г.), 39-й Ежегодный съезд Адгезионного сообщества (Сан-Антонио, Техас, США, 21-24 февраля 2016 г.), Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2017» (Москва, 13-17 июня 2017 г.), конференция-аттестация ИНЭОС РАН «Веснянка» (2014, 2015 и 2016 гг.).

### **Публикации**

Основное содержание работы опубликовано в 2-х статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования материалов диссертаций, главе в монографии, 6 тезисах в сборниках докладов российских и международных конференций.

### **Объём и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 278 источников. Работа изложена на 165 страницах, содержит 4 таблиц, 74 рисунка, 2 схемы, 34 уравнения и 1 приложение.

**Работа выполнена** с 2013 по 2018 год в лаборатории Физической химии полимеров ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

В **Литературном обзоре** приведен анализ литературных данных, относящихся к теме исследования. Рассмотрены молекулярные структуры, ответственные за проявление чувствительной к давлению адгезии, основные методы оценки липкости адгезионных соединений, а также рассмотрены полимеры с нижней критической температурой смешения (ПВКЛ и ПНИПАМ), способные при взаимодействии с олигомерным ПЭГ образовывать стехиометрические водородно-связанные комплексы.

В главе **Объекты и методы исследования** описаны методы приготовления адгезионных плёнок на основе комплексов N-замещённых полиамидов с ПЭГ, а также описаны основные методы исследования ЧДА.

В главе **Обсуждение результатов** представлены результаты, полученные в работе, и проведено их детальное обсуждение.

### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПВКЛ – ПЭГ И ПНИПАМ – ПЭГ

Липкие плёнки толщиной 200-300 мкм получали путём полива адгезионных композиций из спиртовых растворов на очищенные стеклянные пластинки, а при необходимости - на бутадиен-нитрильный каучук или силиконизированную антиадгезионную подложку. Плёнки сушили при комнатной температуре в течение 1-3 суток. Для получения полностью сухих образцов их дополнительно сушили в течение 2 часов в вакууме при 60 °С. Равномерную толщину полимерных плёнок обеспечивали с помощью ракельного аппликатора ВУК-Gardner.

Для добавления количества воды, большего, чем может равновесно сорбироваться из влажного воздуха, мы увлажняли полученные адгезионные плёнки, а затем покрывали их прозрачной антиадгезионной ПЭТФ плёнкой и выдерживали в герметичных бюксах в течение нескольких дней для равномерного распределения воды. Образцы взвешивали непосредственно перед испытаниями на отслаивание для оценки истинного содержания воды в гидрогеле.

### 2. СТЕХИОМЕТРИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПЭГ

Каждое звено ПВКЛ (как и ПВП) способно образовывать одну достаточно сильную (вторая - значительно слабее) водородную связь между С=О группой лактамного кольца с концевой ОН группой ПЭГ, в то время как мономерное звено ПНИПАМ может образовать две сильные водородные связи: с атомом кислорода С=О группы и с атомом водорода N-H группы. В первом случае донором и акцептором протона является, соответственно, ОН-группа ПЭГ и атом кислорода

карбонильной группы. Во втором случае дополнительно протон N-H группы является акцептором неподелённой пары электронов атома кислорода OH-группы ПЭГ. На Рис. 1 схематично представлены молекулярные структуры полимеров, а также сетчатых комплексов, образованных ими за счёт водородных связей между мономерными звеньями и молекулами ПЭГ.

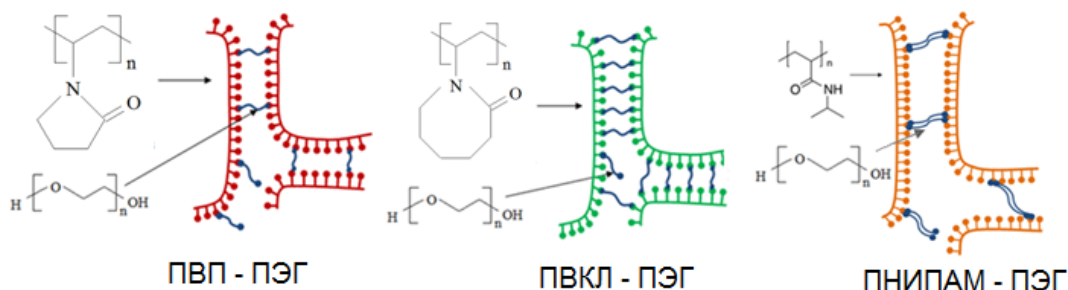


Рисунок 1 Молекулярная структура комплексов ПЭГ-400 с N-замещёнными полиамидами.

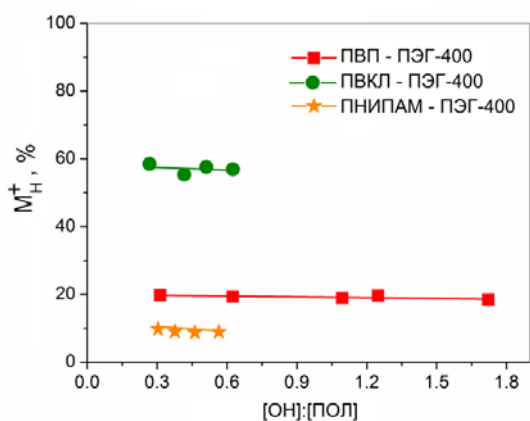


Рисунок 2 Зависимость количества нековалентно сшитых звеньев полимера через цепочки ПЭГ от состава смеси при T=25 °C.

Количество мономерных звеньев полимера, нековалентно сшитых водородными связями через цепочки олигомерного полиэтиленгликоля, не зависит от состава смеси (Рис.2), что свидетельствует в пользу образования неэквивалентных стехиометрических комплексов ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400. Качественно похожее поведение упоминается в литературе для адгезивов на основе ПВП - ПЭГ. В смесях ПВКЛ – ПЭГ  $58,4 \pm 2,7$  %, а в смесях ПНИПАМ – ПЭГ -  $10,2 \pm 0,5$ % мономерных звеньев полимера сшиты водородными связями с ПЭГ-400. Отметим, что в

случае ПНИПАМ предпочтительна сшивка мономерных звеньев посредством двух параллельно расположенных цепей ПЭГ.

### 3. АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПВКЛ - ПЭГ И ПНИПАМ – ПЭГ

Смешение ПВКЛ или ПНИПАМ с ПЭГ приводит к липким, высокоэластичным композициям, которые весьма похожи по свойствам на ЧДА на основе ПВП – ПЭГ. Для создания адгезивов могут использоваться полиэтиленгликоли с молекулярной массой 200-600 г/моль, в противном случае образуются нелипкие в исследованных условиях плёнки. Метод зондирования липкости представляется достаточно информативным для оценки прочности адгезионного соединения, типов разрушения адгезионных соединений и для понимания механизмов разрушения.

Чтобы понять и управлять адгезией комплексов ПЭГ с термочувствительными полимерами, нужно сравнить композиционное поведение адгезивов со стехиометрией и механизмом образования

стехиометрического полимер-олигомерного комплекса. Согласно литературным данным, в смесях ПВП с ПЭГ-400 стехиометрический комплекс образуется при 34 мас. % ПЭГ, а максимум адгезии достигается при 36 мас. %-ном содержании ПЭГ-400. В смесях ПВКЛ с ПЭГ комплекс образуется при содержании ПЭГ-400 ниже 30 мас. %, а Н-связанная сетка в три раза более плотная (Рис. 1 и 2). Поэтому неудивительно, что наилучшая адгезия в этом случае достигается при больших концентрациях ПЭГ-400 (40-45 мас.%). Таким образом, можно сказать, что существует корреляция между стехиометрическим составом полимер-олигомерных комплексов ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ и их адгезионными свойствами.

### 3.1 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА, ТЕМПЕРАТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПЭГ-400

ЧДА могут обладать свойствами как жидких, так и твёрдых материалов, и форма кривых «напряжение – деформация» отражает этот дуализм свойств: кривые зондирования липкости материалов, подобных вязким жидкостям, характеризуются высокими значениями относительной деформации при сравнительно низких значениях приложенного напряжения ( $< 0,1$  МПа); поведение, свойственное твёрдым материалам, проявляется, когда разрушение происходит при относительно малых значениях деформации ( $\epsilon < 1$ ) и при высоких значениях напряжения, для таких материалов кривые зондирования липкости имеют форму симметричных пиков.

Как следует из данных на Рис. 3, кривые, соответствующие смесям с 25, 31 и 34 мас. % ПЭГ-400 с ПВП и 30 и 40 мас. % ПЭГ в смесях с ПВКЛ являются типичными для жестких ЧДА, в которых вклад энергии когезионного взаимодействия превосходит вклад свободного объёма. Механизм разрушения является адгезионным, при котором на поверхности стального штока не остается макроскопического остатка адгезива.

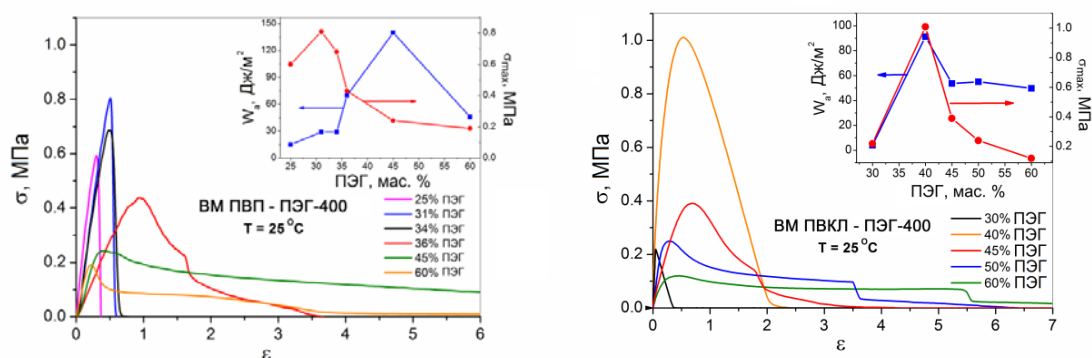


Рисунок 3 Влияние содержания ПЭГ-400 на адгезионные свойства смесей ПВП и ПВКЛ. Вставки: Зависимость практической работы адгезии,  $W_a$ , и максимального напряжения,  $\sigma_{max}$ , от состава смеси. Слева: VM ПВП  $M_w = 1\ 000\ 000$  г/моль; справа: VM ПВКЛ  $M_w = 2\ 500\ 000$  г/моль. Скорость отрыва штока 0,1 мм/с.



Переход к более пластичному типу деформации наблюдается для 36 мас.% ПЭГ в смеси с ПВП и 45 мас. % в смеси с ПВКЛ: для них характерен смешанный тип разрушения, при котором вклад энергии когезионного взаимодействия и свободного объёма сбалансированы. Дальнейшее увеличение концентрации ПЭГ-400 приводит к текучим адгезивам и когезионному механизму разрушения. Прочность адгезионных соединений, оцененная в терминах практической работы адгезии (площадь под кривой «напряжение-деформация»,  $W_a$ ), проходит через максимумы при 45 и 40 мас. % ПЭГ-400 для смесей ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ, соответственно.

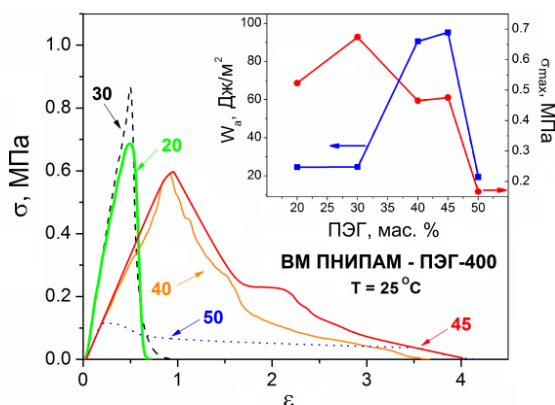


Рисунок 4 Влияние содержания ПЭГ-400 на адгезионные свойства смесей VM ПНИПАМ ( $M_w=550000$  г/моль,  $M_w/M_n=2.38$ ). Вставка: Зависимость практической работы адгезии,  $W_a$ , и максимального напряжения,  $\sigma_{max}$ , от состава смеси.

ПНИПАМ с 50 мас. % ПЭГ является липкой жидкостью. В этом случае вклад свободного объёма доминирует над когезионной прочностью. Кривая зависимости практической работы адгезии от содержания пластификатора проходит через максимум при 40-45 мас. % ПЭГ, как и для смеси ПВКЛ – ПЭГ (Рис. 4, вставка). Поскольку смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ демонстрируют переходный тип деформации, от твёрдого до текучего состояния, в настоящем исследовании эти композиции рассматриваются в качестве модельных систем для разработки переключаемых ЧДА.

Таким образом, адгезионные свойства и механизм разрушения ЧДА на основе ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ можно регулировать путём изменения их состава.

На Рис. 5 показан эффект 100-кратного и 10-кратного уменьшения молекулярных масс ПВКЛ и ПНИПАМ на адгезию. Как видно из Рис. 3-5, качественно механизм адгезионного разрушения комплексов ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ не сильно зависит от молекулярной массы. Для смесей VM ПВКЛ с 50 и 60 мас. % ПЭГ-400 кривые зондирования липкости демонстрируют выраженное плато фибрилляции, которое является характерной особенностью вязкоупругих ЧДА.

Кривые смесей НМ ПВКЛ с 45 и 50 мас. % ПЭГ-400 типичны для несшитых, текучих адгезивов. Кривые зондирования липкости как для ВМ, так и для НМ ПНИПАМ типичны для твёрдых ЧДА при относительно низких концентрациях ПЭГ (20 и 30 мас. % ПЭГ-400). При 45 мас. % содержания ПЭГ в смесях, кривые для ВМ и НМ ПНИПАМ демонстрируют хорошо выраженное плато фибрилляции, а ЧДА ведут себя как слабо сшитые, высокоэластичные материалы. Адгезивы на основе как НМ, так и ВМ ПНИПАМ демонстрируют механизм разрушения адгезионного соединения, характерный для вязких жидкостей, при достижении в смесях 50 мас. % содержания ПЭГ. Максимальные значения практической работы адгезии близки как для ПВКЛ, так и для ПНИПАМ разной молекулярной массы (Рис. 3-5).

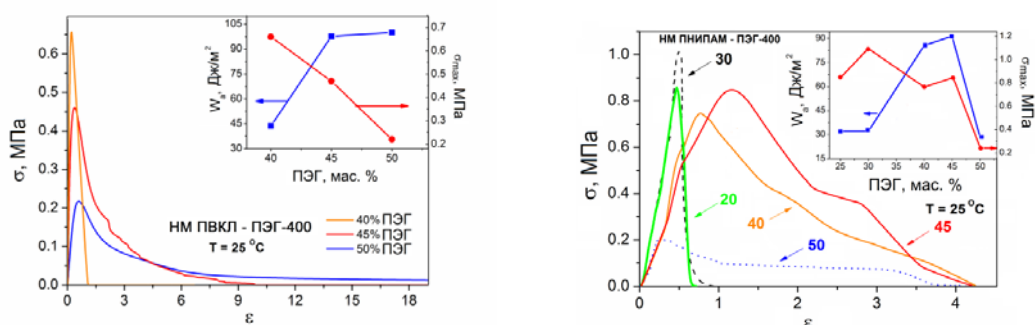


Рисунок 5 Влияние содержания ПЭГ-400 и молекулярной массы полимера на адгезионные свойства смесей ПВКЛ и ПНИПАМ. Вставки: Зависимость практической работы адгезии,  $W_a$ , и максимального напряжения,  $\sigma_{max}$ , от состава смеси. Слева: НМ ПВКЛ  $M_w = 25\ 000$  г/моль; справа: НМ ПНИПАМ  $M_w = 58\ 000$  г/моль.

На Рис. 6 представлено влияние температуры на кривые зондирования липкости и адгезионные свойства смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400. Кривые, соответствующие ЧДА на основе ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ при 25, 30, 35, 40 °С типичны для вязкоупругих ЧДА и демонстрируют пики кавитации, за которыми следуют хорошо выраженные плато фибрилляции. Механизм разрушения адгезионного соединения в этом случае является так называемый адгезионно-когезионный. Кривые при 45 и 55 °С характерны для липких жидкостей с когезионным механизмом разрушения.

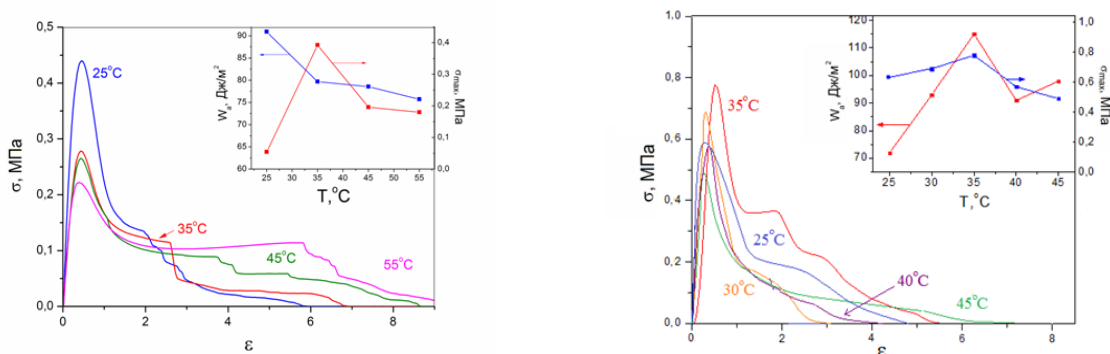


Рисунок 6 Влияние температуры на адгезию смесей ВМ ПВКЛ и НМ ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400. Вставки: Зависимость практической работы адгезии и максимального напряжения от температуры.

Сравнивая кривые на Рис. 3-6, можно сделать вывод, что повышение температуры вызывает эффект, аналогичный добавлению пластификатора (ПЭГ). Как следует из вставок, представленных на Рис. 6, максимальная адгезия наблюдается при 25 °С для смесей ПВКЛ – ПЭГ и 35 °С для ПНИПАМ – ПЭГ. При переходе от стеклообразного материала к вязкой жидкости, например, с повышением молекулярной подвижности, вызванной увеличением содержания пластификатора или температуры, адгезионная прочность всегда проходит через максимум, как результат баланса между двумя противоречащими друг другу свойствами: высокой энергией межмолекулярного сцепления и большим свободным объёмом. Для ЧДА на основе ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ (45 мас. %) эти противоположные факторы уравнивают друг друга при 25 и 35 °С, соответственно.

Механическая энергия, необходимая для разрушения адгезионных связей в методе зондирования липкости, определяется механизмом деформации ЧДА. При проведении испытания основным режимом деформации является комбинация деформаций сдвига и растяжения. При испытаниях методом отслаивания под углом 180° основным типом деформации является растяжение. Это является причиной, почему результаты различных испытаний на адгезию часто отличаются друг от друга. Нет никаких сомнений в том, что фактор, контролирующий неожиданно сильную адгезию ЧДА на основе ПНИПАМ – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ, измеренной методом зондирования липкости, представляет собой очень высокую плотность нековалентных сшивок макромолекул ПВКЛ и ПНИПАМ (за счёт двойных сшивок) через телехелатные цепочки ПЭГ (Рис. 1).

#### **4. ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПНИПАМ – ПЭГ И ПВКЛ – ПЭГ**

Смеси ПВКЛ и ПНИПАМ с олигомерным ПЭГ представляют собой стехиометрические надмолекулярные сетчатые комплексы. Они также показывают разделение фаз в воде при достижении НКТС. Фазовое поведение смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ в водной среде, а также поведение НКТС для таких систем впервые изучено в настоящей работе.

На Рис. 7 представлены фазовые диаграммы для систем ПВКЛ – ПЭГ – H<sub>2</sub>O и ПНИПАМ – ПЭГ – H<sub>2</sub>O. Форма кривой для бинарной системы ПВКЛ – вода (Рис. 7, левый) соответствует данным, представленным в литературе: НКТС наблюдается при 36 °С, и её положение смещено в сторону разбавленных растворов (10 мас. % полимера). С ростом концентрации ПВКЛ температура помутнения плавно поднимается, достигая значения 72 °С при 16.3 мас. % воды в полимере.

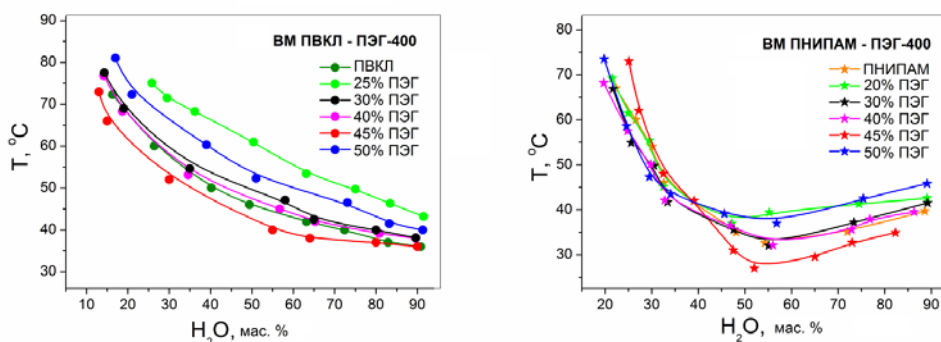


Рисунок 7 Фазовые диаграммы для ПВКЛ, ПНИПАМ и их смесей с разным содержанием ПЭГ-400.

Поведение тройных систем ПВКЛ – ПЭГ – H<sub>2</sub>O схоже с поведением бинарной системы ПВКЛ -H<sub>2</sub>O: при высоких концентрациях воды (80-90 мас. %) кривые практически накладываются. Такое поведение объяснимо, поскольку при таких высоких концентрациях воды, образуются Н-связи как с плёнкообразующим полимером (ПВКЛ), так и с нековалентным олигомерным сшивающим агентом (ПЭГ), при этом образование комплексов ПВКЛ – ПЭГ затруднено. Для смесей с 25 и 50 мас. % ПЭГ наблюдается повышение критических температур, а для смесей с 30, 40, 45 мас. % ПЭГ-400 – снижение. При более высоких концентрациях ПВКЛ кривые проходят параллельно друг другу, а наименьшая критическая температура соответствуют комплексу с наилучшими адгезионными свойствами: ПВКЛ с 45 мас. % ПЭГ-400.

Чистый ПНИПАМ демонстрирует НКТС = 32,6 °С при 54 мас. % концентрации воды в смеси (Рис. 7). Поведение тройных систем ПНИПАМ – ПЭГ – H<sub>2</sub>O также схоже с поведением раствора ПНИПАМ в воде. Как и для смесей ПВКЛ, для смесей ПНИПАМ с избыточным или недостаточным содержанием пластификатора наблюдается повышение критических температур, а для смесей с 30, 40, 45 мас. % ПЭГ-400 – их снижение. Наименьшая критическая температура характерна для комплекса ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400: НКТС, равная 27,1 °С, достигается при 52 мас. % воды.

Повышение температуры выше НКТС приводит к потере прозрачности адгезионных плёнок ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400 (Рис. 8). Изменение прозрачности полностью обратимо: плёнки вновь становятся прозрачными при охлаждении или испарении избытка воды. Этот эксперимент можно повторять неоднократно.



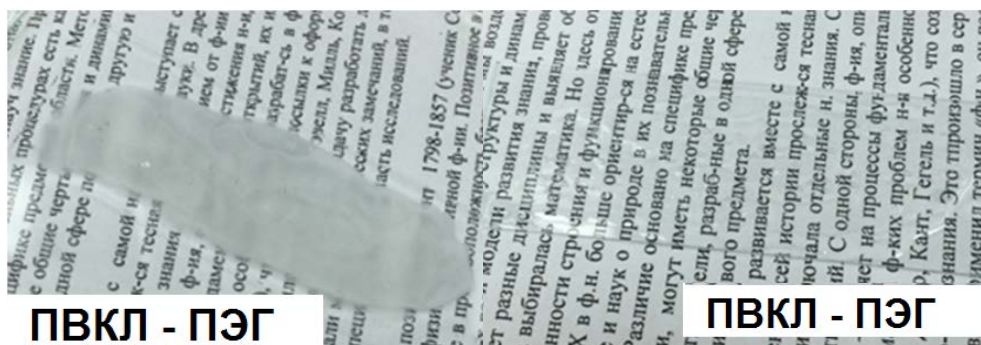


Рисунок 8 Фотографии плёнок ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400 выше (слева) и ниже (справа) НКТС.

Внешние проявления макроскопически видимого явления разделения фаз одинаковы для смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ-400, и мы предполагаем, что причины и механизм такого поведения также идентичны для обеих систем. Для того чтобы установить происхождение изменения прозрачности плёнок при переходе НКТС, мы оценили влияние температуры и состава смеси на краевой угол смачивания смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ (Рис.9).

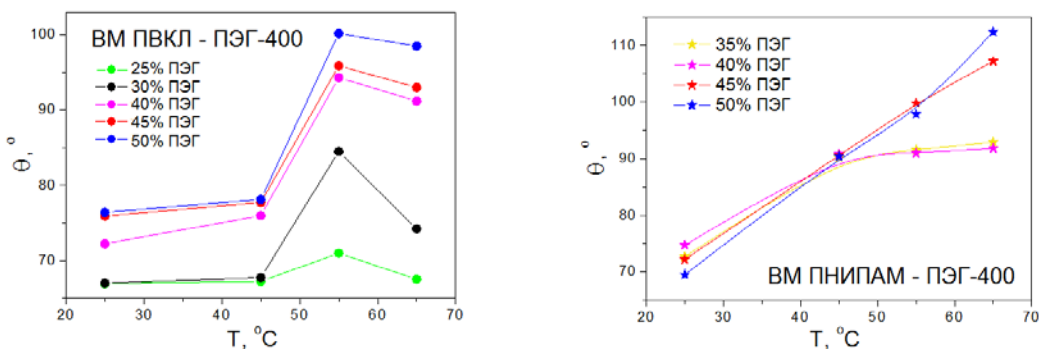


Рисунок 9 Угол смачивания адгезионных плёнок ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ водой в зависимости от температуры.

Как видно из данных измерений угла смачивания, для системы ПВКЛ – ПЭГ характерно резкое изменение краевого угла при повышении температуры выше НКТС (Рис. 9, слева): это вызвано тем, что в структуре комплекса ПВКЛ – ПЭГ гидрофобные группы «выворачиваются наружу», и комплекс ведет себя как гидрофобный материал. Краевой угол смачивания системы ПНИПАМ – ПЭГ (Рис. 9, справа) постепенно увеличивается с повышением температуры выше НКТС: адгезив также становится гидрофобным. Основное различие в поведении систем ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ становится ясным, при рассмотрении влияния концентрации ПЭГ-400 на гидрофобность систем (Рис. 10).

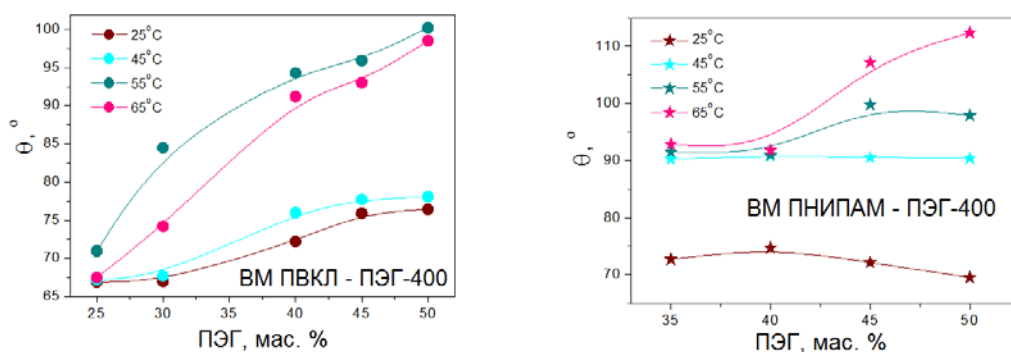


Рисунок 10 Зависимость угла смачивания адгезионных плёнок на основе ПВКЛ и ПНИПАМ от концентрации ПЭГ-400.

Повышение содержания ПЭГ приводит к увеличению контактного угла смачивания и росту гидрофобности смеси ПВКЛ – ПЭГ. Повышение гидрофобности смеси ПВКЛ – ПЭГ особенно заметно при высоких температурах (55-65 °С). Но, как видно из данных по смачиванию ПНИПАМ – ПЭГ, повышение содержания ПЭГ-400 в смесях с ПНИПАМ не влияет на гидрофобность полимера при сравнительно низких температурах 25-45 °С.

Гидрофобизация термочувствительных полимеров (ПВКЛ и ПНИПАМ) при их смешении с ПЭГ-400 была обнаружена нами также при анализе изотерм сорбции водяного пара адгезивами ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ.

## 5. ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПВКЛ – ПЭГ И ПНИПАМ – ПЭГ

Обнаруженная нами взаимосвязь между фазовым поведением и адгезионными свойствами интерполимерных комплексов ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ порождает вопрос, как НКТС плёнкообразующего полимера влияет на адгезионное поведение гидрогелей в процессе их набухания (при добавлении воды) и при повышении температуры? Для того чтобы ответить на этот вопрос, мы провели испытания на отслаивание под углом 180°, которые позволяют контролировать содержание воды в гидрогеле при нагревании.

### 5.1 ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ КОМПЛЕКСОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОЛИГОМЕРНЫМ ПЭГ

Проведенный нами анализ изотерм сорбции водяного пара показал, что ПВКЛ и ПНИПАМ не могут поглощать из паровой фазы достаточное количество воды (10 мас. % и более), которое необходимо для достижения гидрофобного состояния термочувствительных полимеров в разумных температурных интервалах. Влияние температуры и количества поглощённой адгезивами на основе ВМ ПВКЛ и ПНИПАМ воды на среднюю силу отслаивания под углом 180° от полярной подложки (ПЭТФ плёнка) показано на Рис. 11.



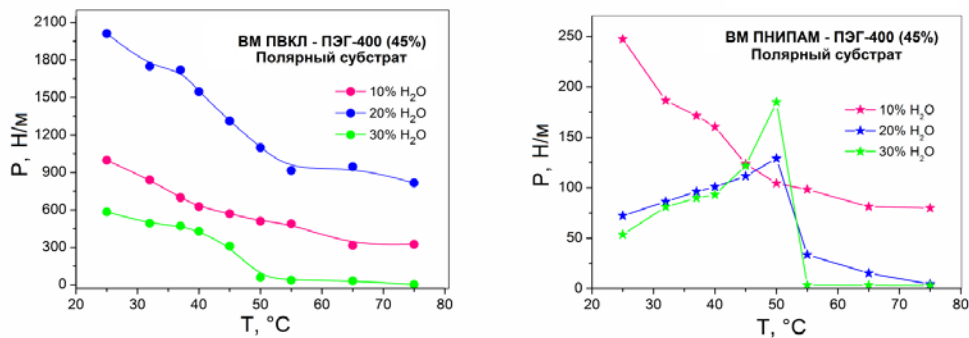


Рисунок 11 Температурная зависимость средней силы отслаивания под углом 180° от полярной подложки (ПЭТФ) для гидрогелей VM ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ (45 мас. %), содержащих 10, 20 и 30 мас. % воды. Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

В интервале температур от 25 до 75 °С гидрогели ПВКЛ – ПЭГ, содержащие 10 и 20 мас. % воды демонстрируют постепенное снижение адгезии с повышением температуры (Рис. 11, слева). В отличие от них, гидрогели, содержащие 30 мас. % воды, демонстрируют потерю липкости в довольно узком температурном диапазоне между 40 и 50 °С. Чем выше содержание поглощённой воды, тем ниже температура потери адгезии плёнки. Таким образом, температурное поведение адгезии в гидрогелях ПВКЛ – ПЭГ довольно точно коррелирует с фазовым поведением смесей, показанным на Рис. 7.

Качественно отслаивание гидрогелей ПНИПАМ – ПЭГ, содержащих 10, 20 и 30 мас.% воды (Рис. 11, справа), схоже с поведением адгезива ПВКЛ – ПЭГ: для обоих адгезионных гидрогелей адгезия уменьшается с повышением температуры выше НКТС (27-30 °С) и полностью исчезает при 70-75 °С. Однако наблюдаются очень важные различия. Во-первых, сила отслаивания в гидрогелях ПНИПАМ – ПЭГ показывает хорошо выраженные ступени снижения температуры, при которых происходит резкая потеря липкости. Во-вторых, адгезия гидрогелей ПНИПАМ – ПЭГ значительно ниже, чем в системе ПВКЛ – ПЭГ, и понижается с повышением содержания воды в смесях. Таким образом, комплексы ПНИПАМ – ПЭГ демонстрируют поведение, характерное для более гидрофобных ЧДА.

Как следует из Рис. 11 (слева), для термопереключаемых гидрогелей ЧДА на основе VM ПВКЛ – ПЭГ адгезия отслаивания проходит через максимум при 20 мас. % воды. Абсолютные значения силы отслаивания чрезвычайно велики: от 2088 до 770 Н/м при 25 °С. В то же время, для модельной системы ЧДА на основе смесей ПВП – ПЭГ максимальное значение адгезии отслаивания составляет 250 Н/м. Причины более высокой адгезии отслаивания смесей ПВКЛ – ПЭГ по сравнению с ПВП – ПЭГ ясны. Как следует из данных по стехиометрии комплексов и квантово-химических расчётов, прочность Н-связанных сетчатых комплексов ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ, практически одинакова, однако сетка ПВКЛ – ПЭГ более плотная, чем у ПВП – ПЭГ, что приводит к более сильной адгезии.

Таким образом, как видно из приведённых выше данных, температура переключения адгезии легко регулируется составом композиций и количеством сорбированной воды. В то время как состав композиций контролировать несложно, контроль количества поглощённой воды является проблематичным из-за гидрофильности и высокой водопоглощающей способности ЧДА. Чем больше количество воды, поглощённой гидрогелем ПВКЛ – ПЭГ, тем ниже температура переключения.

## 5.2 ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ АДГЕЗИИ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ И ГИДРОФИЛЬНОСТИ

Согласно имеющимся литературным данным, ПНИПАМ демонстрирует адгезионное поведение при температурах выше НКТС, при этом химическая природа субстрата практически никогда не указывается. Как показали наши собственные экспериментальные данные, представленные на Рис. 11, ПНИПАМ теряет адгезию к полярным субстратам выше НКТС. Поэтому мы решили более подробно изучить температурную зависимость чувствительной к давлению адгезии для Н-связанных комплексов термочувствительных полимеров, ПВКЛ и ПНИПАМ, с ПЭГ по отношению к субстратам различной полярности.

На Рис. 12 представлено влияние температуры на адгезию смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400 к неполярному субстрату (бутадиен-нитрильный каучук, БНК).

Как показано на Рис. 12, смеси обоих термочувствительных полимеров с 45 мас. % ПЭГ-400 демонстрируют умеренную адгезию к БНК при комнатной температуре ( $P \approx 100$  Н/м). При сравнительно низком содержании воды в гидрогелях, 10 и 20 мас. %, адгезия увеличивается с повышением температуры: незначительно для ПВКЛ – ПЭГ и довольно заметно для ПНИПАМ – ПЭГ. Но уже при содержании 30 мас. % воды смеси ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ резко теряют липкость при температуре выше 45 °С. В области высоких температур адгезия комплексов ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ снижается из-за псевдооживления ЧДА или в результате разделения фаз.

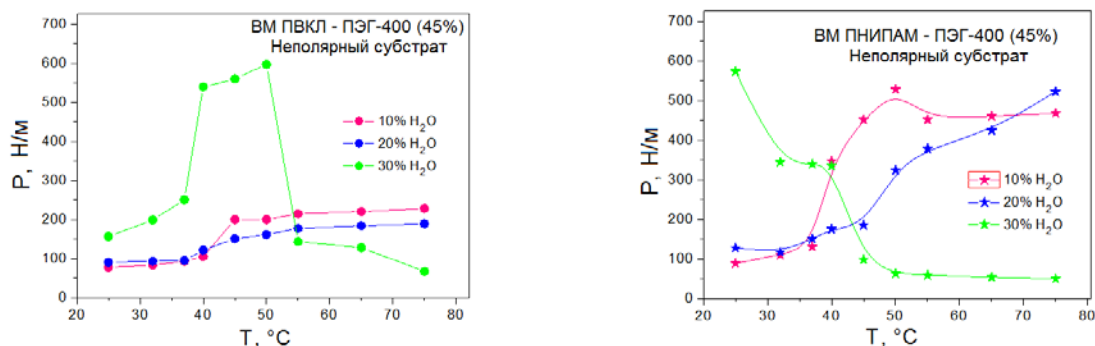


Рисунок 12 Температурная зависимость силы отслаивания ( $180^\circ$ ) к неполярной подложке (БНК) для смесей VM ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, содержащих 10, 20 и 30 мас. % воды. Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

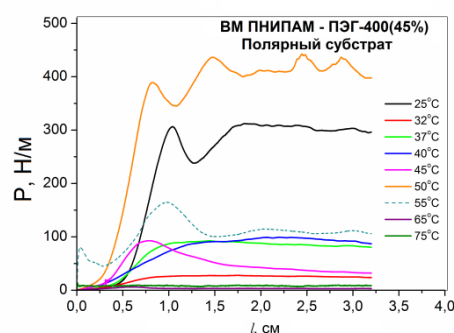
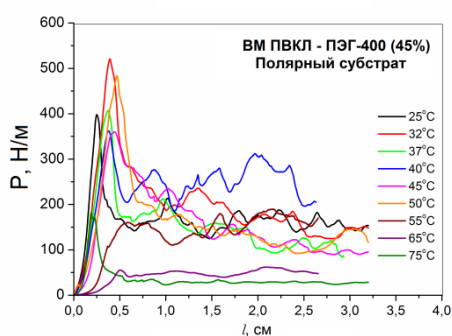


Данные, представленные на Рис. 11 и 12 говорят о том, что термопереключение адгезии может быть достигнуто только в адгезионных композициях, содержащих значительные количества воды, то есть в гидрогелях.

Тем не менее, смеси N-замещённых полиамидов с ПЭГ-400 являются липкими и без добавления воды. В отличие от гидрогелей ПВКЛ – ПЭГ (Рис. 11 слева), сухие смеси ПВКЛ – ПЭГ не демонстрируют термопереключаемой адгезии, однако все исследованные композиции проявляют адгезию при любых температурах к подложкам различной полярности. Как видно из графиков на Рис. 13 (слева), адгезия отслаивания ПВКЛ – ПЭГ приблизительно одинакова по отношению к полярным и неполярным субстратам. С повышением температуры сила отслаивания к полярной подложке повышается и проходит через максимум ( $280 \pm 50$  Н/м) при  $40^\circ\text{C}$ , а затем снижается. Для подложки из БНК с повышением температуры адгезия также повышается и проходит через максимум при  $37\text{--}40^\circ\text{C}$  ( $400 \pm 50$  Н/м), а затем понижается. Однако среднее значение силы при повышенных температурах, в этом случае, в отличие от полярного субстрата, выше, чем при низких.

Для ЧДА на основе ПНИПАМ – ПЭГ характерно несколько иное поведение (Рис. 13 справа). Такие смеси демонстрируют увеличение адгезии к полярной подложке при повышении температуры до  $50^\circ\text{C}$ , но затем резко теряют липкость при  $75^\circ\text{C}$ . К неполярному субстрату ПНИПАМ – ПЭГ проявляет более сильную адгезию. С повышением температуры адгезия к БНК, как и для ПВКЛ – ПЭГ, повышается и проходит через максимум, но при более высокой температуре: при  $50^\circ\text{C}$  ( $710 \pm 35$  Н/м), а затем понижается. Среднее значение силы отслаивания при повышенных температурах выше, чем при комнатной. Таким образом, ПНИПАМ – ПЭГ вновь демонстрирует поведение, свойственное гидрофобным адгезивам.

Таким образом, можно сделать вывод, что механизм термочувствительной адгезии аналогичен переходу НКТС. Как и НКТС, термопереключение адгезии требует наличия значительного количества воды в адгезиве, хотя это количество может быть сравнительно небольшим. Переключение в зависимости от полярности субстрата также является отличительным признаком поведения ЧДА на основе термочувствительных полимеров.



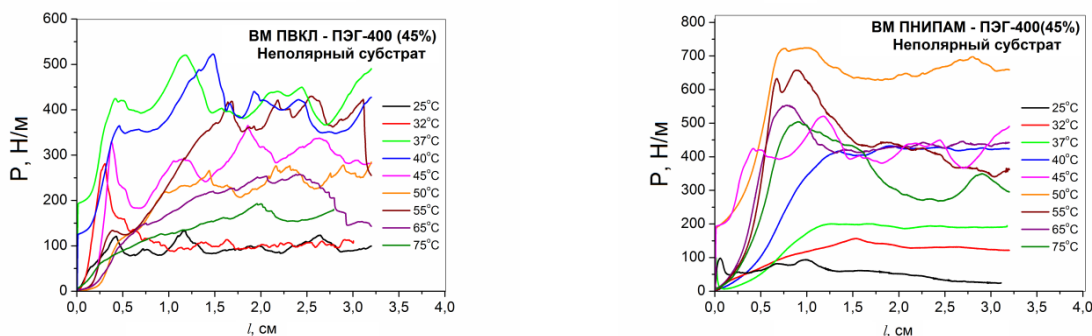


Рисунок 13 Влияние температуры на среднюю силу отслаивания сухих смесей ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ - ПЭГ (45 мас. %) к полярным (ПЭТФ) и неполярным (БНК) подложкам. Скорость отслаивания 10 см/мин.

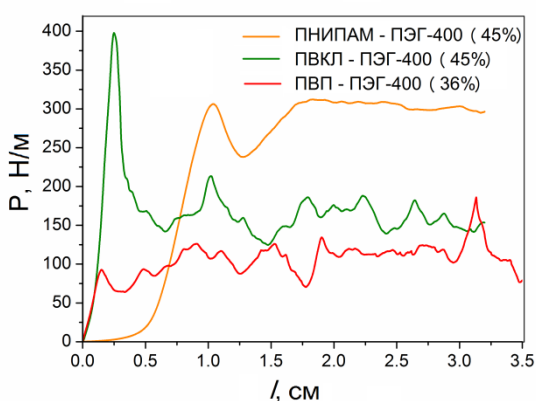


Рисунок 14 Кривые отслаивания смесей ПВП – ПЭГ (36 мас. %), ПВКЛ – ПЭГ (45%) и ПНИПАМ – ПЭГ (45%) при комнатной температуре. Скорость отслаивания 10 см/мин, полярная подложка.

высокое напряжение для макромолекулярной переориентации и создания более пластичного полимерного материала. Следующий участок кривой ПВКЛ – ПЭГ похож на адгезионное поведение ПВП – ПЭГ. Перегруппировка надмолекулярной структуры все еще продолжается, но уже не требует больших затрат механической энергии. Кривая отслаивания ПНИПАМ – ПЭГ типична для высокоэластичных ЧДА, которые демонстрируют переход от адгезионного к когезионному механизму разрушения.

Таким образом, сравнивая кривые на Рис. 14, можно заметить, что среднее значение силы отслаивания понижается в следующем ряду: ПНИПАМ – ПЭГ > ПВКЛ – ПЭГ > ПВП – ПЭГ. Как ранее уже было отмечено, невзирая на межфазные взаимодействия, прочность Н-связанных сетчатых комплексов ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ практически одинакова. Однако, нековалентная сетка ПВКЛ – ПЭГ плотнее, чем ПВП – ПЭГ, что приводит к более сильной адгезии. У комплексов ПВП – ПЭГ адгезия отслаивания ниже, чем у ПНИПАМ – ПЭГ, даже, несмотря на то,

На Рис. 14 представлено сравнение адгезионных свойств адгезивов на основе рассмотренных в настоящем исследовании N-замещённых полиамидов.

Кривые отслаивания комплексов ПВП – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ типичны для хрупких адгезивов. Они демонстрируют масштабные надмолекулярные структурные изменения в адгезионном полимерном материале при приложении силы отслаивания. Такое поведение наиболее выражено для комплексов ПВКЛ – ПЭГ на начальном отрезке кривой, когда необходимо

что степень сшивки выше. Однако, образование комплекса ПНИПАМ – ПЭГ происходит через две параллельно расположенные цепочки обеих гидроксильных групп ПЭГ.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и описаны «умные» переключаемые ЧДА на основе интерполимерных комплексов в твёрдой фазе, надмолекулярная сетчатая структура которых обеспечена водородным взаимодействием.

2. Исследована взаимосвязь между молекулярной структурой ЧДА на основе термочувствительных полимеров с олигомерным ПЭГ (механизмами молекулярного взаимодействия и энергией межмолекулярного связывания), их фазовым состоянием и макроскопическими свойствами (вязкоупругое поведение, водопоглощающая способность и прочность адгезионного соединения).

3. Показано, что адгезию, вязкоупругие и другие физико-механические свойства ЧДА на основе ПВКЛ – ПЭГ и ПНИПАМ – ПЭГ можно регулировать изменением состава композиции, что позволяет целенаправленно конструировать новые материалы с заданными свойствами.

4. Наилучшей адгезией обладают комплексы, содержащие 45 мас. % ПЭГ-400. При этом составе смеси вклад свободного объёма в механизм деформации адгезива при разрушении адгезионного соединения наилучшим образом сбалансирован с вкладом межмолекулярной когезии. Адгезив показывает признаки кавитации полимерной пленки, что типично для ЧДА любой химической природы.

5. Наличие фазового разделения, при достижении НКТС, у термочувствительных полимеров способствует обратимой потере адгезии плёнок при определенных температуре и содержании поглощённой воды, а также гидрофильности субстрата.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Публикации

1. M.M. Feldstein, K.A. Bovaldinova, E.V. Bermesheva, A.P. Moscalets, E.E. Dormidontova, V.Y. Grinberg, A.R. Khokhlov, Thermo-Switchable Pressure-Sensitive Adhesives Based on Poly(N-vinyl caprolactam) Non-Covalently Cross-Linked by Poly(ethylene glycol), *Macromolecules* 47(16), **2014**, 5759-5767.

2. M.M. Feldstein, K.A. Bovaldinova, N.E. Sherstneva, A.P. Moscalets, Supramolecular Adhesive Complexes of Stimuli-Responsive Polymers, in: *Advances in Materials Science Research*, vol. 25. M.C. Wythers (Ed.), *Nova Science Publishers*, **2016**, Pp. 9-128.

3. K.A. Bovaldinova, M.M. Feldstein, N.E. Sherstneva, A.P. Moscalets, A.R. Khokhlov, Thermo-switchable pressure-sensitive adhesives with strong tunable adhesion towards substrate surfaces of different hydrophilicity, *Polymer* 125, **2017**, 10-20.

## **Тезисы конференций**

1. M.M. Feldstein, K.A. Bovaldinova, E.V. Bermesheva, A.R. Khokhlov, *Smart, thermoswitchable, water-absorbing pressure-sensitive adhesive, reversibly detaching under temperature elevation*, Proceed. 37th Annual Meeting Adhesion Soc., 23-26 February **2014**, San Diego, California, USA.

2. A.P. Moscalets, K.A. Bovaldinova, N.E. Sherstneva, M.M. Feldstein, A.R. Khokhlov *Thermoswitchable pressure-sensitive adhesives with strong tunable adhesion towards substrates of different hydrophilicity*, Proceed. 39th Annual Meeting Adhesion Soc., 21-24 February **2016**, San Antonio, Texas, USA.

3. Бовальдинова К.А., Фельдштейн М.М., Москалец А.П. *Термопереключаемые чувствительные к давлению адгезивы с контролируемой липкостью к субстратам различной гидрофильности*, Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2017», 13-17 Июня **2017**, Москва.