



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.04.191>

УДК 678.674:547.422:547.461

Ольга СЛІСЕНКО

ORCID: 0000-0003-2973-6671

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

E-mail: olgaslisenko@ukr.net

Віра БУДЗІНСЬКА

ORCID: 0000-0002-8616-0747

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Ірина БЕЙ

ORCID: 0000-0001-5618-3043

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Олександр ТОЛСТОВ

ORCID: 0000-0001-6016-9308

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДГЕЗИВІВ НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ АЛКІЛАКРИЛАТІВ З РІЗНОЮ ЩІЛЬНІСТЮ ЗШИВКИ

Нові акрилатні адгезивні матеріали багатоцільового призначення з підвищеною адгезійною здатністю та широким температурним діапазоном використання отримано методом фотоініційованої радикальної полімеризації. Як зшивальний агент використовували низькомолекулярний трифункціональний триметилпропантриакрилат (ТМПТА) або дифункціональний олігоетеруретандиметакрилат (ОУА), що дає змогу варіювати структурні характеристики та адгезійні властивості цільових продуктів. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено повну конверсію $C=C$ зв'язків акрилових мономерів, на що вказує зникнення характерних смуг поглинання подвійних зв'язків ($C=C$) у діапазоні 1638–1621 і 1406 cm^{-1} . Синтезовані кополімери мають мультифазну структуру; це встановлено за наявності низькотемпературних релаксаційних переходів, що є передумовою збереження основних характеристик отриманих матеріалів у широкому температурному діапазоні (щонайменше до $-20^{\circ}C$). Синтезовані з використанням ОУА акрилатні адгезиви характеризуються нижчими величинами температури склування ($T_{ск}$), ніж аналогічні продукти, отримані з використанням ТМПТА, що свідчить про більшу гнучкість ланцюгів з отриманням еластичніших адгезивних матеріалів. Заміна зшивального агента на ТМПТА підвищує $T_{ск}$ до $-42,8^{\circ}C$ за рахунок зменшення довжини сегментів між вузлами зшивок і отримання жорсткіших полімерних ланцюгів акрилатного кополімеру. Встановлено значну структурну залежність термоокиснювальної поведінки синтезованих кополімерних матриць. Зокрема наявність $COOH$ -вмісного мономера спричиняє початок деградації матриці за нижчої температури, але надалі швидкість деградації помітно спадає порівняно з матрицями, які містять виключно акрилати з вуглеводневими замісниками.

Цитування: Слісенко О., Будзінська В., Бей І., Толстов О. Синтез, структура та експлуатаційні характеристики адгезивів на основі сумішей алкілакрилатів з різною щільністю зшивки. *Полімерний журнал*. 2025. № 4. С. 191–199. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.04.191>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the [CC BY-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/) licence

Створені адгезиви демонструють високі показники адгезії за методом рівномірного розширювання до модельної поверхні різних типів, зокрема з нанесеним штучним потом. Показано, що найкращі зразки адгезивів мають поліпшені показники експлуатаційних властивостей, сумірні з показниками властивостей найкращих комерційних зразків адгезивів цього типу.

Ключові слова: адгезиви сталої липкості, акрилати, УФ-полімеризація, структура, властивості.

Вступ

Останнім часом інтенсивно розвивається напрям створення й дослідження адгезивів, чутливих до тиску (клеїв сталої липкості або pressure-sensitive adhesives), що пов'язано з широким спектром їх застосування, який охоплює виробництво етикеток різного призначення, медичних пов'язок, електроізоляційних і будівельних покриттів і смужок, канцелярських виробів тощо. Для створення адгезивів такого типу широко використовуються мономерні на основі акрилової та метакрилової кислот, а також мономерні на основі заміщеного вінілового спирту.

Розроблення нових акрилатних матеріалів з поліпшеними адгезійними властивостями відкриває широкі можливості для створення нових функціональних покриттів, ґрунтувальних складів, клеїв, композитів, медичних імплантів та інших традиційних інноваційних продуктів для різних галузей застосування. Так акрилові матеріали й адгезиви широко використовуються в медицині для створення лікарських форм різного типу для контрольованого вивільнення фармацевтичних речовин. Зокрема кополімери акрилової кислоти й вінілпіролідону здатні утворювати комплекси з певними антимікробними агентами, які повільно руйнуються та вивільняють активні речовини в навколишнє біологічне середовище, що робить їх придатними для використання у виробках і пристроях тривалої дії для трансдермальної доставки ліків [1].

Важливою проблемою медичних адгезивів є чутливість до дії вологи, яка погіршує їхню липкість. Для збереження адгезії цих матеріалів до мокрих поверхонь, а також під час застосування за умов підвищеної вологості розробляються спеціалізовані адгезиви кополімерного типу з контрольованим гідрофільно-ліпофільним балансом на основі N-вінілкапролактаму, акриламідів та його похідних, акрилатів з розгалуженими й об'ємними вуглеводневими замісниками, полісилоксанів, а також адгезивів,

що містять речовини й матеріали, здатні поглинати або пропускати вологу [2].

Важливою особливістю акрилатних адгезивів, яку треба враховувати при їх розробленні, є необхідність забезпечення стабільності адгезійних властивостей за умов температурних коливань, особливо за підвищеної температури, під впливом хімічного середовища та/або постійних механічних навантажень.

Для адгезивів сталої липкості необхідно підтримувати необхідний рівень структурної міцності, тому вибір типу зшивального агента при синтезі акрилатних кополімерів є одним з найважливіших методів поліпшення механічних властивостей адгезивів — опору повзучості та когезійної міцності, теплової стійкості та вологостійкості. Ключовий аспект цього впливу — закономірності кополімеризації між зшивальним агентом (за своєю природою він зазвичай поліфункціональний мономер) і комономерами основного ланцюга [3, 4]. Низька щільність сітчастої будови кополімеру як основного матеріалу адгезиву може призвести до низької структурної (когезійної) міцності матеріалу та спричинити руйнування адгезійного шару під час застосування. Але надто висока щільність зшивання зумовлює ущільнення структури кополімеру, що істотно погіршує адгезійні властивості таких матеріалів [3].

Таким чином чітко простежується той факт, що фізико-хімічні й механічні властивості зшитих адгезивних композицій великою мірою визначаються хімічною природою та кількістю зшивального агента, доданого до кополімеру. Так у роботі [5] акрилові адгезиви з різними функціональними групами синтезували методом емульсійної полімеризації, використовуючи ізобутоксиметилакриламід і суміш акрилових мономерів, що дало змогу отримати зразки адгезивів з високим опором зсуву при збереженні липкості. Кополімери на основі бутилакрилату (БА), метилметакрилату (ММА), акрилової кислоти (АК) і 2-гідроксиетилакрилату (ГЕА), отримані при використанні трифункціонального пропіленімінового

зшивального агента [6], продемонстрували зростання щільності зшивки, зменшення молекулярної маси міжвузлових сегментів і вмісту золю при збільшенні вмісту пропіленіміну. Водночас для таких кополімерів спостерігали підвищення когезійної міцності, теплостійкості на 10—15 °С, але при цьому помітне зниження липкості і міцності на відшаровування.

Описані дослідження демонструють зв'язок між структурою та властивостями кополімерів, утворених за рахунок ковалентного зшивання; це дає змогу балансувати між когезійними взаємодіями та рухливістю ланцюга кополімерів, що відповідає за їхні адгезійні параметри. Ефект використання нековалентних взаємодій за участю громіздких структурувальних агентів на основі акрильованого β -циклодекстрину продемонстрували автори роботи [7]. Цей супрамолекулярний зшивальний агент завдяки власній порожнинній будові збільшує вільний об'єм у міжланцюговому просторі, що сприяє прояву ефекту ковзання й підвищеної сегментальної рухливості макроланцюгів матриці. Результатом цього є поліпшені адгезія та здатність до неруйнівної деформації. Отже, як свідчить світовий досвід розроблення адгезивів сталої липкості, існують багато способів спрямованого регулювання властивостей адгезивів сталої липкості шляхом структурного модифікування будови полімерної матриці цих матеріалів.

Метою роботи було створення нових полімерних адгезивних матеріалів багатоцільового застосування на основі акрилатних мономерів з підвищеною адгезійною здатністю та широким температурним діапазоном використання завдяки варіюванню будови полімерної матриці та хімічної природи зшивального агента.

Експериментальна частина

Матеріали. Акрилатні композиції отримували методом УФ-полімеризації суміші мономерів бутилакрилату (БА), 2-етилгексилакрилату (2-ЕГА), метилметакрилату (ММА) та акрилової кислоти (АК). Співвідношення БА/2-ЕГА варіювали в діапазоні від 1:1 до 1,0:1,2, а вміст ММА і АК змінювали від 5 до 10 мас.%. Як структурувальні компоненти використовували поліфункціональні акрилати — триметилпропантріакрилат (ТМПТА) або дифункціо-

Таблиця 1. Склад акрилатних клейових композицій

Код зразка	БА, мас.%	2-ЕГА, мас.%	ММА, мас.%	АК, мас.%	Фотоініціатор, мас.%	ТМПТА, мас.%	ОУА, мас.%
A-1	50	45	—	5	0,5	—	0,5
A-2	45	55	—	—	0,5	—	0,5
A-3	45	40	5	10	0,5	0,5	—
A-4	50	45	5	—	0,5	0,5	—

нальний олігоетеруретандиметакрилат (ОУА). Як фотоініціатор використовували УФ-чутливу суміш Darocur 4265. Склад акрилатних адгезивних композицій наведено в табл. 1.

Фотополімеризацію здійснювали в скляних формах з антиадгезійним покриттям за товщини шару композиції 1 мм при опроміненні УФ-світлом за $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм і питомої потужності опромінення 1,7 мВт/см² за фіксованої тривалості оброблення 40 хв.

Методи дослідження. Хімічну будову синтезованих адгезійних систем і кінетику полімеризації вихідних композицій досліджували методом ІЧ-Фур'є спектроскопії в діапазоні хвильових чисел 4000—600 см⁻¹ з використанням спектрометра Tensor 37 (Bruker, Німеччина) з роздільною здатністю 2 см⁻¹. Спектри отримували методом роздавленої краплі між склом KBr для зменшення інгібувальної дії кисню повітря.

Методом гель-фракції в і-пропанолі визначали відносний рівень просторової зшивки полімерної матриці адгезійних матеріалів.

Термічну деструкцію композитів вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА) на обладнанні TA Instruments TGA Q500 за швидкості лінійного нагрівання 20 °С/хв у діапазоні температури від 25 до 700 °С в атмосфері повітря.

Теплофізичні характеристики зразків вивчали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC Q2000 виробництва компанії TA Instruments (США). Точність вимірювання температури становила $\pm 0,01$ °С, а теплового потоку $\pm 0,01$ Дж/г. Для аналізу використовували другий цикл нагрівання, який достовірніший, оскільки під час першого циклу нагрівання прибирається термічна й технологічна передісторія полімерного матеріалу.

Міцність адгезійних з'єднань за рівномірного відриву вимірювали на розривній машині Р-50 за швидкості активного затискача

10 мм/хв згідно зі стандартом [8]. Як модельну поверхню використано штучну шкіру «вінілшкіра Т» за ТУ 17-21-627-88. При підготовці поверхні зразків для випробувань на мокрій поверхні використовували модельний штучний піт (штучну потожирову дисперсію), виготовлений за рецептурою, описаною у роботі [9].

Результати дослідження та їх обговорення

Кінетику перетворення акрилатних груп у процесі фотополімеризації залежно від типу структуровального агента (ОУА чи ТМПТА) вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Відповідні ІЧ-спектри наведені на рис. 1.

У разі використання зшивального агента ОУА (зразок А-1, рис. 1а) спостерігали повне зникнення смуги поглинання 1406 см^{-1} , яку відносять до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язків. Зникнення цієї смуги поглинання вказує на повноту конверсії акрилатних функціональних груп внаслідок перебігу процесу полімеризації комономерів. Окрім того, в полімеризованому зразку спостерігали перерозподіл інтенсивності смуг валентних коливань $\text{C}-\text{O}-$ груп ОУА при 1296 і 1190 см^{-1} [10, 11] та їх зсув у низькочастотний бік з появою нових смуг поглинання за 1247 і 1166 см^{-1} відповідно. Спричиняє таку поведінку кополімеру, порівняно з мономерною сумішшю, структурування

рухливих макроланцюгів кополімеру з утворенням щільної сітки нековалентних міжмолекулярних зв'язків, що зумовлює зміни коливальної поведінки ковалентних $\text{C}-\text{O}$ зв'язків естерної групи. Підтвердженням цього факту є також низькочастотний зсув смуги поглинання валентних коливань OH карбоксильних груп з 3428 до 3416 см^{-1} внаслідок їх участі в утворенні водневих зв'язків з олігоетерними фрагментами ОУА. Делокалізація електронної густини в результаті таких взаємодій спричиняє зміни в характері коливань карбонільних зв'язків COOH груп. Справді, внаслідок полімеризації відбувається зсув інтенсивної смуги поглинання за 1729 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ АК, до 1738 см^{-1} з одночасним розширенням і появою другого максимуму за 1733 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням COOH груп, асоційованих водневими зв'язками.

ІЧ-спектри акрилатного адгезиву, отриманого з використанням ТМПТА (0,5 мас.%, зразок А-3) як зшивального агента, наведено на рис. 1б. У процесі фотополімеризації спостерігали повне зникнення смуг поглинання за 1638 і 1621 см^{-1} , 1409 і 810 см^{-1} , які відносять до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язків моно- та поліфункціональних акрилатів [10]. Такі зміни згаданих смуг поглинання вказують на повну конверсію акрилатних груп і завершення процесу полімеризації. Крім того, в кінцевому зразку

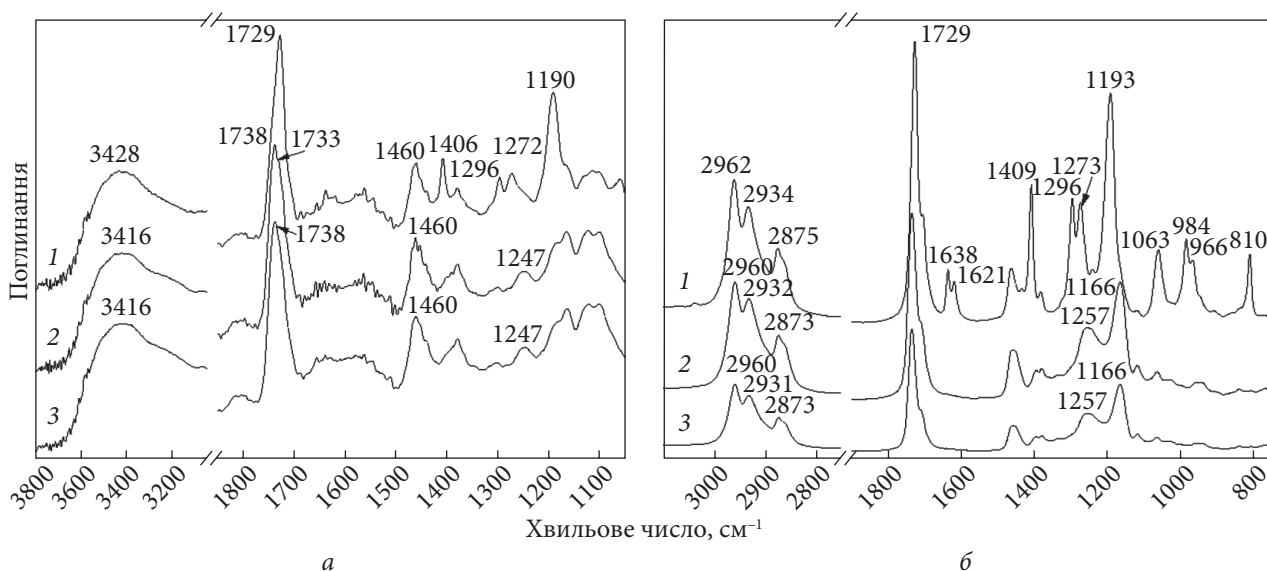


Рис. 1. ІЧ-спектри акрилатних композицій з зшивальними агентами ОУА (а) (зразок А-1) і ТМПТА (б) (зразок А-3) до опромінення (1), через 2 та 3 хв від початку УФ-опромінення (2, 3 відповідно)

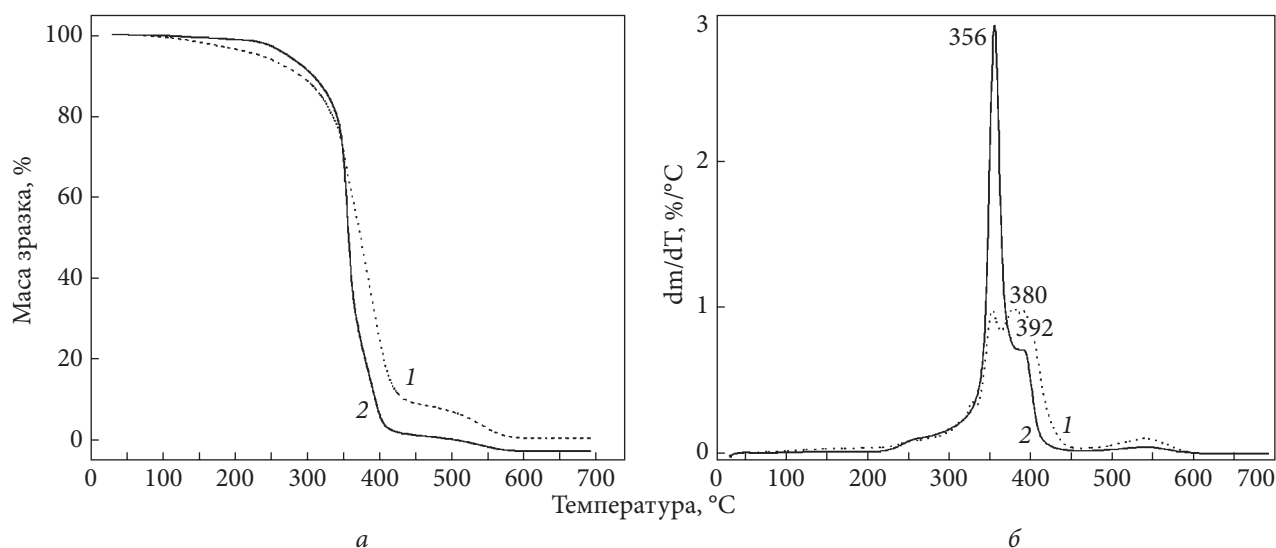


Рис. 2. Термограми ТГА (а) та ДТГ (б) зразків адгезивів: А-1 (1); А-4 (2)

Таблиця 2. Значення температури деструкції та втрати маси адгезійних композицій

Зразок (мас. %)	Температура деструкції (T_d), °C / Максимальна температура деструкції / втрата маси (T_{dl} / W_l), °C / мас. %				Температура при заданій втраті маси, °C			Коксовий залишок, мас. %
	$T_{d1\max} / W_{1\max}$	$T_{d2\max} / W_{2\max}$	$T_{d3\max} / W_{3\max}$	$T_{d4\max} / W_{4\max}$	5 %	10 %	20 %	
А-1	354/32,5	380/56,2	390/65,9	544/96,5	235	290	334	0,7
А-4	356/46,4	—	392/88,6	—	273	307	341	0

спостерігали появу нових смуг поглинання з максимумами за 1257 і 1166 cm^{-1} , зумовлених валентними коливаннями С–О естерної групи. Ще одним свідченням перебігу реакції фотополімеризації є зсув валентних коливань С–Н (CH_2) груп за 2962, 2934 і 2875 cm^{-1} акрилатних мономерів у низькочастотну область, а для смуги деформаційних коливань С–Н зв'язків за 1456—1460 cm^{-1} спостерігали збільшення інтегральної інтенсивності внаслідок з'єднання ненасичених зв'язків акрилатних комономерів у вуглеводневі макроланцюги [12]. Таким чином методом ІЧ-Фур'є спектроскопії підтверджено ефективність процесу фотополімеризації при використанні поліфункціональних зшивальних агентів — олігомерного ОУА і мономерного ТМПТА — за обраних умов, що підтверджується зникненням характерних смуг поглинання подвійних зв'язків ($\text{C}=\text{C}$).

Дослідження характеру термічної деструкції адгезивів дає змогу оцінити їхню поведінку за підвищеної температури, стабільність за

специфічних умов використання, а також у деяких випадках з'ясувати молекулярну структуру матеріалу. Термічну деструкцію отриманих акрилатних адгезивів для оцінювання температурного діапазону стабільності матеріалів матриці оцінювали методом ТГА. Криві термогравіметрії та диференціального термічного аналізу зразків А-1 і А-4 наведені на рис. 2. Температуру деструкції з відповідними значеннями втрати маси й величини коксового залишку узагальнено в табл. 2.

Втрата маси матриці зразка А-1 (крива 1), що містить мономер АК, починається за температури близько 120 °C, що пов'язано з видаленням невеликої кількості абсорбованої вологи через наявність у складі високополярного мономера, з подальшим декарбоксилюванням АК-складової матриці за температури 200—250 °C.

Зразок А-4 більш термічно стабільний, що пояснюється складом його матриці — наявністю мономерів з виключно вуглеводневими

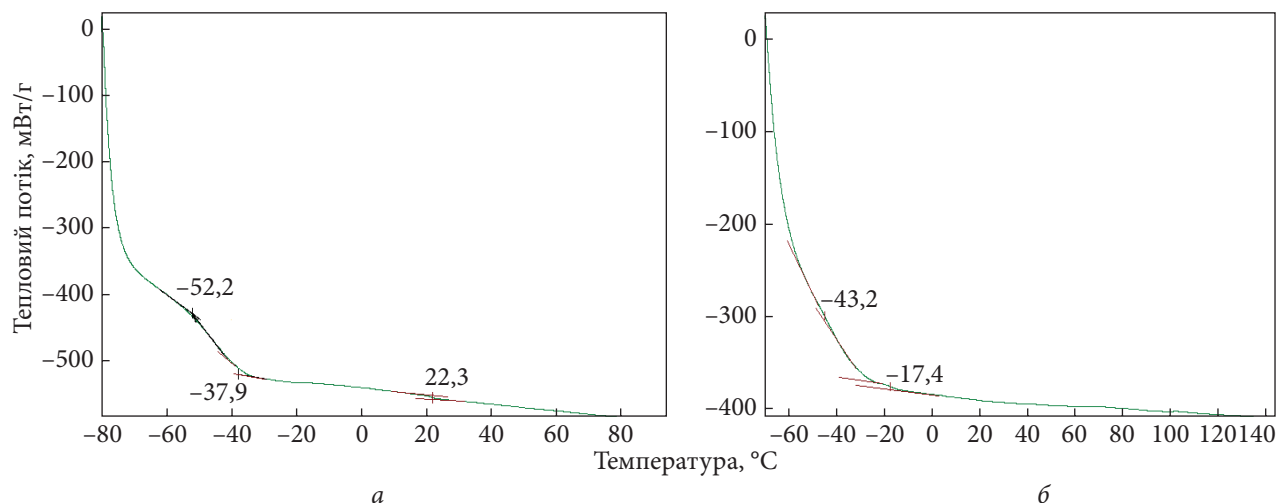


Рис. 3. ДСК термограми зразків: А-1 (а); А-4 (б)

замісниками, тому помітна деструкція матриці починається за температури вище 200 °С. Основні стадії деструкції матриць обох зразків адгезивів відбуваються в температурному діапазоні 270—420 °С, характер деструкції залежить від мономерного складу матриці. Початок інтенсивної деструкції полімерних матриць обох зразків помічений за температури вище 220 °С, що типово для акрилатних кополімерів аналогічної будови. Максимум основної стадії деструкції обох зразків зафіксований за температури 354—356 °С з втратою маси близько 40 ± 10 %. Втрата половини маси зразка пов'язана з руйнуванням карболанцюгів кополімеру (зокрема через деполімеризацію) та окисненням бічних вуглеводневих замісників [13]. Згідно з дослідженням, проведеним у роботі [14], основними сполуками, утворюваними за термоокиснювальної деструкції полімерних матриць, що містять структурні фрагменти полі(2-етилгексил акрилату), є продукти окиснення ізооктану та кінцевий продукт окиснювальної мінералізації — CO_2 . За наявності інших комономерів, наприклад ММА чи БА, у продуктах деструкції можна знайти як вихідні мономерні [15], так і низькомолекулярні продукти окиснення їх бічних замісників, утворення яких відбувається шляхом руйнування найбільш термолабільних зв'язків С—С і С—Н. На прикладі полі(бутилакрилату) показано, що висока температура й наявність кисню повітря спричиняють перебіг одночасних і послідовних процесів за участю карбонільної групи й естерних зв'язків.

Подальше зростання температури спричиняє інтенсивне окиснення матриць зразків з високою інтенсивністю втрати маси, що закінчується за температури близько 580 °С.

Загалом результати свідчать про залежність характеру термоокиснювальної деструкції від хімічної будови кополімеру. Зокрема COOH -вмісна кополімерна матриця (зразок А-1), що містить мономер АК, за відносно низької температури демонструє гіршу стійкість до деструкції внаслідок декарбоксилювання її окремих фрагментів. Далі сукупність процесів деструкції та термоініційованої конденсації спричиняє утворення щільніших конденсованих поліциклічних структур з кращою стійкістю за підвищеної температури, що можна побачити на кривій ДТГ за менш інтенсивною швидкістю втрати маси на наступних стадіях розкладання. Натомість для полімерної матриці на основі акрилатів з вуглеводневими замісниками (зразок А-4) за тих самих умов більш характерна повільна деструкція за температури до 210 °С та активна термоокиснювальна деструкція за температури вище 330 °С, що видно з максимуму термоокиснювальної деструкції за $T = 356$ °С. Далі процес деструкції уповільнюється внаслідок утворення термостійких поліароматичних продуктів у результаті термоініційованої конденсації під час перебігу процесів основної деструкції матриці. Незважаючи на ці відмінності, відсутність мінеральних компонентів (наповнювачів, тиксотропних домішок тощо) у складі адгезивів зумовлює повне згорання матеріалу

зразків, що підтверджено значеннями коксового залишку (<0,7 %).

Теплофізичні властивості акрилатних матриць зразків адгезивів досліджено за допомогою калориметричного аналізу (рис. 3).

Температура склування ($T_{\text{ск}}$) один із найважливіших факторів для характеристики високоеластичних адгезивів з потенціалом використання в широкому діапазоні температури та безпосередньо відображає когезійні параметри полімерного матеріалу [3]. Для більшості акрилових акрилатних адгезивів значення $T_{\text{ск}}$, залежно від хімічної будови мономерів та їх вмісту, зазвичай лежать у температурному діапазоні від -70 до -20 °C [16], але введення у структуру кополімеру високополярних мономерів може спричинити появу релаксаційних переходів за температури вище 100 °C. Згідно з результатами проведених досліджень, релаксаційні переходи з високими значеннями питомої теплоємності вище -20 °C призводять до погіршення липкості (адгезії), текучості у твердому стані, водночас акрилатні адгезиви з основною $T_{\text{ск}}$ нижче -70 °C демонструватимуть кращі деформаційні властивості та псевдотекучість, але когезійні характеристики таких полімерних матеріалів незадовільні.

Досліджені зразки акрилатних кополімерів демонструють кілька релаксаційних переходів. Зокрема $T_{\text{ск}}$ за температури $-55...-40$ °C характерна для кополімерів з сегментами гомополімерів поліБА та полі(2-ЕГА) у структурі кополімерної матриці. Релаксаційні переходи за вищої температури свідчать про наявність змішаних фаз кополімерів на основі БА (2-ЕГА) та іншими мономерами, такими як ММА ($-17,4$ °C) та АК ($22,3$ °C). Слід зауважити, що показники теплоємності цих релаксаційних переходів дуже низькі, що не може помітно вплинути на основні властивості адгезивів на їх основі, зокрема на липкість, псевдотекучість і когезійну міцність. Водночас, використовуючи зазначені теплофізичні характеристики кополімерних матриць, можна стверджувати, що зразок адгезиву має жорсткішу структуру, але разом з цим через наявність у складі мономеру АК можна сподіватися на поліпшену липкість (адгезію) до полярних поверхонь за рахунок утворення водневих зв'язків за участі $-COOH$ функціональності матриці.

Таблиця 3. Основні властивості адгезійних атеріалів

Код зразка	Вміст гель-фракції, %	Втрата маси ($T = 120$ °C, $t = 2$ год), %	Адгезія, кг/см, до	
			сухої поверхні	мокрої поверхні
A-1	81,5	0,4	0,55	0,16
A-2	90,0	0,6	0,88	0,21
A-3	93,5	1,2	0,48	0,14
A-4	92,5	0,8	0,51	0,08
Адгезив HyFin™ (США)	97,5	15,8	0,53	0,20

Основні характеристики полімеризованих адгезійних композицій, а саме вміст гель-фракції, втрата маси під час ізотермічного витримування та адгезійні властивості, наведені в табл. 3.

Всі зразки адгезійних матеріалів мають високий вміст гель-фракції (>80 %), що свідчить про високий ступінь конверсії мономерів, зокрема структурувальних агентів (поліфункціональних мономерів). Це підтверджується низькими значеннями втрати маси (<1,2 %) зразками адгезивів при ізотермічному витримуванні за підвищеної температури. Результати вимірювання адгезії до поверхонь різних типів, згідно з методом рівномірного розшарування [8], свідчать, що розроблені адгезиви мають задовільні показники адгезії до сухої поверхні на рівні комерційного зразка адгезиву, який використовується для виробів медичного призначення. Істотні відмінності можна спостерігати при дослідженні адгезії до поверхні, змоченої штучною потожировою дисперсією.

Найкращий показник адгезії має зразок А-2 на основі акрилатних мономерів з великими вуглеводневими замісниками, що не містить когезійно зміцнювальних і високополярних мономерів, величина якої співставна з адгезією стандартного комерційного адгезиву такого типу. Для зразків А-1 і А-3 величина адгезії знижується, але зберігає задовільне значення завдяки наявності у складі полімерної матриці високополярного мономеру АК. Водночас для зразка А-4, який містить мономер ММА, що сприяє підвищенню когезійної міцності, втрата адгезії до мокрої поверхні істотна і становить близько 40 % від значень показників найкращих зразків.

Висновки

Синтезовано низку кополімерів на основі акрилатних мономерів бутилакрилату, 2-етилгексилакрилату, метилметакрилату та акрилової кислоти, зшитих поліфункціональними акрилатами низькомолекулярного та олігомерного типу. Досліджено структурні особливості отриманих кополімерних матриць за їх температурою склування. Отримані матеріали мають мультифазну будову з основними релаксацийними переходами в низькотемпературній області, що забезпечує високу рухливість у широкому температурному діапазоні. Будова кополімерних матриць і хімічна природа мономерів істотно впливають на термоокиснювальну деструкцію матеріалу адгезиву.

Зокрема було встановлено, що початок термо-деструкції за нижчої температури та процеси поліциклізації, що її супроводжують, сприяють уповільненню процесів розкладання матриці на основних стадіях термоокиснювальної деструкції. Синтезовані кополімерні матриці адгезивів мають великий вміст гель-фракції та високу стабільність при ізотермічному витриманні за підвищеної температури, що свідчить про високий рівень зшивки та конверсію мономерів. При дослідженні основних характеристик адгезивів показано, що найкращу адгезію до поверхні різних типів має зразок кополімеру на основі акрилатних мономерів з великими вуглеводневими замісниками, рівень якої сумірний з характеристиками найкращих зразків комерційних адгезивів сталої липкості.

REFERENCES

1. Hemalatha P., Veeraiah M.K., Prasanna K.S., Anasuya K.V., Manju M., Naika R., Lingaraju. Antibacterial properties of poly(N-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid)/ diethylaminoethanol ester. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2014, 2: 50—54.
2. Pat. US4699146A. IC⁸ CO8F 2/54; C08K 13/02. Hydrophilic, elastomeric, pressure-sensitive adhesive. D. L. Sieverding. Publ. 13.10.1987.
3. Zhang X., Ding Y., Zhang G., Li L., Yan Y. Preparation and rheological studies on the solvent based acrylic pressure sensitive adhesives with different crosslinking density. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011, 31, 7: 760—766. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.07.004>
4. Lee J.-H., Lee T.-H., Shim K.-S., Park J.-W., Kim H.-J., Kim Y., Jung S. Effect of crosslinking density on adhesion performance and flexibility properties of acrylic pressure sensitive adhesives for flexible display applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 74: 137—143. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.01.005>
5. Tobing S., Klein A. Molecular parameters and their relation to the adhesive performance of acrylic pressure-sensitive adhesives II. Effect of crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79: 2558—2564. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010321\)79:12<2230::AID-APP1030>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010321)79:12<2230::AID-APP1030>3.0.CO;2-2)
6. Fang C., Lin Z. Effect of propyleneimine external cross-linker on the properties of acrylate latex pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2015, 61: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.04.009>
7. Yi M.-B., Lee T.-H., Han G.-Y., Kim H., Kim H.-J., Kim Y., Ryou H.-S., Jin D.-U. Movable cross-linking in adhesives: superior stretching and adhesion properties via a supramolecular sliding effect. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3, 5: 2678—2686. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00240>
8. ASTM D 1876-01 Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).
9. Pat. WO 2023084372. IC⁸ C08F220/18; C09J133/06; C09J7/38. Adhesives for wet or dry adhesion. A.R. Wohl; Y. Kinoshita; D.A. Rizzardi; M.L. West; M.E. Paquet; K. Chen; V. Menon; Y. Zhang. Publ. 19.05.2023.
10. Ossowicz-Rupniewska P., Bednarczyk P., Nowak M., Nowak A., Duchnik W., Kucharski Ł., Rokicka J., Klimowicz A., Czech Z. Sustainable UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives for medical application. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22: 11840. <https://doi.org/10.3390/ijms222111840>
11. Zhang X., Liu H., Yue L., Bai Y., He J. Fabrication of acrylic pressure-sensitive adhesives containing maleimide for heat-resistant adhesive applications. *Polymer Bulletin*, 2019, 76:3093—3112. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2542-4>
12. Benard F., Mailhot B., Mallegol J., Gardette J.L. Photoageing of an electron beam cured polyurethane acrylate resin. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 1122—1130. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.008>
13. Özlem-Gundogdu S., Gurel E.A., Hacaloglu J. Pyrolysis of poly(methy methacrylate) copolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 113: 529—538. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.015>
14. Czech Z., Kowalczyk A., Kabatc J., Swiderska J. Thermal stability of poly(2-ethylhexyl acrylates) used as plasticizers for medical application. *Polymer Bulletin*, 2013, 70: 1911—1918. <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0887-7>

15. Özlem S., Hacaloglu J. Thermal degradation of poly(n-butyl methacrylate), poly(n-butyl acrylate) and poly(t-butyl acrylate), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 161—169. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.008>
16. Czech Z., Sowa D., Kowalska J. UV-crosslinkable photoreactive pressure-sensitive adhesives synthesized from butyl acrylate and 4-acryloyloxy benzophenone. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 2013, 71: 105—111. <https://doi.org/10.56431/p-73h38j>

Received 10.09.2025

Olga Slisenko

ORCID: 0000-0003-2973-6671

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

E-mail: olgaslisenko@ukr.net

Vira Budzinska

ORCID: 0000-0002-8616-0747

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

Iryna Bei

ORCID: 0000-0001-5618-3043

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

Oleksandr Tolstov

ORCID: 0000-0001-6016-9308

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF ADHESIVES BASED ON ALKYL ACRYLATES WITH DIFFERENT CROSS-LINKERS

New acrylate adhesive materials with increased adhesion ability and a wide temperature range were synthesized through photoinitiated radical polymerization. Low-molecular trifunctional trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) or bifunctional oligoetherurethane dimethacrylate (OUA) that allow for adjusting the structural features and adhesive properties of the target products, were used as crosslinking agents. The complete conversion of C=C bonds of acrylic monomers, as indicated by the disappearance of characteristic absorption bands of double bonds (C=C) in the range of 1638—1621, 1406 cm⁻¹, was confirmed by FTIR spectroscopy. The multiphase structure of synthesized copolymers was confirmed by the presence of low-temperature relaxation transitions, which are essential for maintaining the main characteristics of the materials across a wide temperature range (at least down to -20 °C). The T_g of acrylate adhesives synthesized using OUA is lower than that of similar adhesives made with TMPTA, indicating greater flexibility of the chains and resulting in more elastic adhesive materials. Replacing the crosslinking agent with TMPTA increases the T_g to -42.8 °C by shortening the segments between the crosslinking nodes, resulting in more rigid polymer chains of the acrylate copolymer. It is found that the thermooxidative behavior of the synthesized copolymer matrices is highly dependent on their structure. Specifically, the presence of a COOH-containing monomer causes the matrix to start degrading at lower temperatures, but the rate of destruction decreases significantly afterward compared to matrices containing exclusively acrylates with hydrocarbon substituents. The created adhesives demonstrate high adhesion rates through the method of uniform layering on various types of model surfaces, including those with applied artificial sweat. It is shown that the best adhesive samples exhibit improved performance indicators comparable to those of top commercial adhesive products of this type.

Keywords: pressure-sensitive adhesives, acrylates, UV-curing, structure, properties.