

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь – бакалавр

на тему: **«СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ
БАГАТОЦІЛЬОВОГО ЗАСТОСУВАННЯ З ПІДВИЩЕНОЮ
АДГЕЗІЙНОЮ ЗДАТНІСТЮ»**

Виконала: студентка 4-го року навчання,
спеціальності 102-Хімія

Грипась Катерина Євгеніївна

Керівник: Побігай Г.А. к.т.н., доцент

Рецензент к.н., с.н.с. Кулеш Д.В.

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою «відмінно (91)»

Секретар ЕК: Третініченко В.А.

«10» червня 2025 р.

Київ-2025

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 4 |
| ВСТУП | 5 |
| РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ | 9 |
| 1.1 Полімерні клейові матеріали багатоцільового призначення..... | 9 |
| 1.1.1 Конструкційні клеї..... | 9 |
| 1.1.2 Інженерні клеї..... | 10 |
| 1.1.3 Термоплавкі клеї..... | 11 |
| 1.1.4 Клеї, чутливі до тиску..... | 12 |
| 1.1.5 Клеї, що затверджуються УФ-променями..... | 14 |
| 1.2 Властивості полімерних клеїв..... | 14 |
| 1.3 Синтез полімерних матеріалів з підвищеною адгезійною здатністю.. | 19 |
| 1.4 Застосування полімерних клеїв..... | 20 |
| 1.5 Недоліки акрилових полімерних клеїв..... | 25 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | 26 |
| 2.1 Реактиви та матеріали | 26 |
| 2.2 Лабораторне обладнання..... | 28 |
| 2.3 Методика синтезу клейових композицій..... | 28 |
| 2.3.1 Методика синтезу акрилатних клеїв..... | 28 |
| 2.3.2. Методика отримання клейової композиції..... | 29 |
| 2.3.3. Методика проведення фотоініціювання клейової композиції.... | 29 |
| 2.4 Методи досліджень..... | 31 |
| 2.4.1. ІЧ-Фур'є спектроскопія (ІЧС)..... | 31 |
| 2.4.2. Термогравіметричний аналіз (ТГА)..... | 32 |
| 2.4.3. Випробування на міцність склеювання (T-peel test)..... | 32 |

| | |
|--|----|
| РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ | 33 |
| 3.1 Параметри, що впливають на синтез | 33 |
| 3.2 Структурно-хімічний аналіз полімерних зв'язків..... | 33 |
| 3.3 Термічна стабільність полімерів..... | 35 |
| 3.4 Випробування на міцність склеювання (T-peel test)..... | 38 |
| 3.5. Адгезійні характеристики | 39 |
| ВИСНОВКИ | 41 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 42 |

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АК – акрилова кислота

БА - бутилакрилат

2-ЕГА – 2-етилгексилакрилат

ММА - метилметакрилат

МЕГ - 2-гідроксиетилметакрилат

ТМПТА – триметилпропантриакрилат

Л-174 – олігоетеруретандиметакрилат

ТГА – термогравіметричний аналіз

ПЕГДА – полі(етиленгліколь)діакрилат

ГПЕГДА – гіперрозгалуженого ПЕГ-діакрилату

ВСТУП

Сучасний розвиток науки і техніки постійно потребує створення нових полімерних матеріалів з відповідним набором особливих властивостей: високою адгезією до поверхонь різної природи, високими фізико-механічними, теплофізичними та селективно-сорбційними властивостями. До таких матеріалів відносяться малотоксичні клейові полімерно-мономерні композиції медичного та загальнотехнічного призначення.

Серед методів отримання таких матеріалів з заданими властивостями найбільший інтерес представляють ті, що базуються на модифікуванні відомих промислових полімерів у процесах їх полімеризації. Ці методи дозволяють отримувати полімерні матеріали з необхідним набором технологічних і експлуатаційних властивостей при досить низьких матеріальних і енергетичних затратах.

Визначальним фактором для більшості технологій одержання модифікованих полімерних матеріалів є вибір модифікуючої речовини. Як модифікатори використовують речовини з високою поверхневою активністю, хорошою розчинністю у воді та різних водно-органічних середовищах, високою здатністю до комплексоутворення, високими сорбційними характеристиками [1,2].

Мономерно-полімерні композиції широко застосовуються в різних галузях промисловості, особливо як основа для отримання матеріалів з підвищеними адгезійними властивостями. Серед таких матеріалів особливе місце займають клеї на основі акрилатів [3]. Підвищений інтерес до акрилатвмісних клеїв зумовлений, перш за все, їх високими експлуатаційними властивостями: швидкістю затвердіння, адгезією до різноманітних матеріалів, міцністю та довговічністю клейових сумішей, їх низькою токсичністю [4]. У зв'язку з цим ці матеріали знайшли широке

застосування в різних галузях промисловості, а саме в медицині, стоматології, будівництві, машинобудуванні, автомобілебудуванні, електротехнічній і текстильній промисловості [5]. Слід зазначити, що застосування (мет)акрилових клеїв у сучасних умовах розширюється для вирішення багатьох технологічних завдань [6].

Основними компонентами (мет)акрилових клеїв є (мет)акрилові мономери або полімери, ініціюючі системи, затверджувачі, стабілізатори та модифікатори. Метилметакрилат (ММА) використовується як основний мономер у (мет)акрилових клеях. Забезпечує їхню високу адгезійну міцність і є хорошим розчинником ряду полімерів. У поєднанні з оліями ММА дає можливість склеювати необроблені поверхні. Проте ММА має і ряд недоліків, зокрема, високу летючість, різкий запах і ризик пожежі. Використовується в суміші з висококиплячими мономерами, такими як гідроксіалкілметакрилат, гліцидилметакрилат і метакрилати вищих спиртів: тетрагідрофурфурил-, діетиламіноетил-, 2-оксопропілнеопентил- та інші глікольметакрилати та стирен [7].

Моя робота зосереджена на тому, аби дослідити адгезивні властивості полімерних матеріалів та отримати клейову композицію методом фотополімеризації.

Актуальність роботи

У сучасних умовах стрімкого розвитку науки і техніки особливе значення набуває розробка нових матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями. Полімерні матеріали завдяки своїй універсальності, відносно невисокій вартості, технологічності та можливості регулювання структури займають провідне місце серед конструкційних та функціональних матеріалів. Проте зростаючі вимоги до характеристик кінцевих продуктів потребують удосконалення властивостей полімерів,

зокрема адгезійної здатності, яка визначає їх ефективність у багатьох сферах застосування.

З огляду на це, дослідження впливу хімічної структури, складу та умов синтезу полімерів на їх адгезійну здатність є надзвичайно актуальним. Важливим є також вивчення механізмів взаємодії полімерів із субстратами на молекулярному рівні, що дозволить цілеспрямовано модифікувати полімерні матеріали для досягнення необхідних характеристик.

Крім того, тенденції до екологізації виробництва стимулюють пошук нових синтетичних шляхів отримання полімерів, що поєднують високу функціональність з мінімальним негативним впливом на довкілля. Таким чином, дослідження, спрямовані на синтез полімерів багатоцільового застосування з підвищеною адгезією, мають не лише наукову, а й практичну цінність.

Усе вищезазначене підтверджує актуальність теми дипломної роботи, яка спрямована на розробку та вивчення нових полімерних матеріалів з удосконаленими властивостями, що відповідають сучасним потребам промисловості, науки та суспільства.

Мета роботи:

Метою даної дипломної роботи є синтез полімерних матеріалів багатоцільового застосування з підвищеною адгезійною здатністю модифікацією хімічного складу та дослідження їх структури, а також встановлення залежностей між умовами синтезу, структурними особливостями та адгезійними властивостями отриманих зразків.

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання**:

- Провести аналіз наукових літературних джерел за темою досліджень;

- Розробити методику синтезу полімерних клейових композицій УФ-ініційованою кополімеризацією акрилових мономерів;
- За допомогою УФ опромінення отримати готовий матеріал;
- Дослідити фізико-хімічні і механічні властивості отриманих клейових композицій;
- Провести оцінку потенційних сфер застосування отриманих матеріалів.

Предметом дослідження є синтез полімерних матеріалів на основі акрилатів з підвищеною адгезійною здатністю та дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих зразків.

Об'єктом дослідження є процеси синтезу та властивості полімерних матеріалів, зокрема їх адгезійна здатність залежно від хімічної структури та умов отримання.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Полімерні клейові матеріали багатоцільового призначення

Полімерні клеї - це зв'язувальні матеріали на основі полімерів. Полімери являють собою великі молекули, побудовані з повторюваних структурних одиниць, відомих як мономер.

Такі клеї здатні створювати надійне зчеплення з широким спектром матеріалів, зокрема металами, пластиком, деревиною, склом, керамікою та композитами.

Переважає більшість полімерних клеїв є синтетичними, тобто виготовленими штучним шляхом. Їх можна спеціально розробляти для надання певних характеристик — наприклад, гнучкості, стійкості до високих температур, впливу хімічних речовин або електропровідності відповідно до конкретних потреб застосування.

Полімерні клеї класифікують за призначенням. Так, основними видами клеїв є:

- Конструкційні клеї
- Інженерні клеї
- Термопластичні клеї
- Клеї, чутливі до тиску
- Фоточутливі клеї

1.1.1 Конструкційні клеї

Конструкційні клеї призначені для створення міцного з'єднання з різними матеріалами, такими як метали, композити, пластики, скловолокно, дерево та камінь.

Їх застосовують у галузях, де потрібен тривалий термін служби, а також стійкість до високих температур і дії розчинників. Крім усього іншого,

структурні клеї можуть замінити або доповнити інші методи з'єднання, що включають цвяхи, шурупи, заклепки, або болти.

До основних видів конструкційних клеїв відносяться: епоксидні, поліуретанові та акрилові клеї.

Так, епоксидні клеї – одно- або двокомпонентні клеї, які складаються з епоксидної смоли та затверджувача. Вони відомі своєю високою міцністю та відмінною температурною та хімічною стійкістю, що робить їх популярним вибором для мобільних, промислових і будівельних застосувань. Вони також демонструють хороші електроізоляційні властивості, що робить їх придатними для використання в електронних компонентах.

Поліуретанові клеї демонструють відмінну гнучкість та ударостійкість. Вони зазвичай використовуються в автомобільній, морській та аерокосмічній промисловостях.

Акрилові клеї мають властивості швидкого затвердіння, міцності і довговічності, а також чудову температурну та хімічну стійкість. Їх часто застосовують у середовищах з високим вмістом жирів, де інші клеї виявляються неефективними через низьку стійкість. Серед галузей використання — транспорт, промисловість, будівництво, електроніка та пакування.

Таким чином, конструкційні клеї бувають різних типів і є чудовим вибором для різних галузей промисловості.

1.1.2 Інженерні клеї

Немає формального визначення інженерних клеїв, але їх можна вважати високоефективними клеями з меншими вимогами до міцності порівняно зі структурними клеями. Вони розроблені, щоб задовольнити різноманітні потреби в широкому діапазоні клейових застосувань для промислових виробів.

Подібно до конструкційних клеїв, інженерні клеї бувають 3 основних типів: анаеробні, ціаноакрилатні та силіконові.

Анаеробні клеї (також відомі як поверхнево-активовані акрили) твердіють за відсутності повітря та присутності іонів металів. Завдяки цьому вони добре підходять для кріплення та герметизації різьбових металевих компонентів, таких як болти, гвинти та гайки. З цієї причини їх також називають «фіксаторами потоків». Вони корисні, коли потрібні ущільнення, стійкість до вібрації, стійкість до хімічних речовин і спеціальні значення крутного моменту (контрольоване тертя).

Ціаноакрилатні клеї також відомі як суперклеї або миттєві клеї. Вони мають дуже короткий час затвердіння, який коливається від кількох секунд до хвилин. Інші їхні переваги включають сильну міцність зв'язку, хорошу адгезію до різних поверхневих матеріалів, температурну та хімічну стійкість і чудову прозорість. Вони ідеально підходять для склеювання невеликих деталей і поверхонь у різних галузях промисловості, таких як електроніка, деревообробка, медицина (потрібна сертифікація) і ремесло. Також вони широко використовуються звичайними побутовими споживачами.

Силіконові клеї відрізняються відмінною термостійкістю, стійкістю до хімічних і атмосферних впливів. Вони універсальні, гнучкі та здатні утворювати надійні ущільнення. Їх застосування включає електроніку, промисловість і будівництво, медицину (потрібна сертифікація) і побутове застосування.

Всі інженерні клеї мають унікальні механізми затвердіння, функції та характеристики, що пояснює їх важливу роль у багатьох галузях промисловості.

1.1.3 Термопластичні клеї

Термопластичні клеї — це клеї, які топляться під дією тепла, не руйнуючись, і наносяться в розтопленому стані у вигляді гарячої рідини на поверхню, що склеюється. При охолодженні вони застигають і утворюють міцний зв'язок.

Загальні приклади полімерів, що використовуються в термопластичних клеях, включають: EVA (етилен-вінілацетатний кополімер), Поліолефін: атактичний поліпропілен (APP), аморфний поліальфа-олефін (АРАО), кополімер етилену та етил-акрилату (ЕЕА) тощо.

Ці полімери можуть містити добавки для зміни їх адгезійних властивостей або інших характеристик. До таких добавок відносяться речовини, що підвищують клейкість, віск, пластифікатори, наповнювачі та стабілізатори, такі як, наприклад, антиоксиданти.

Термопластичні клеї забезпечують швидке склеювання широкого діапазону матеріалів. Вони легко і точно наносяться за допомогою системи аплікатора або клейового пістолета. Як клеї, що не містять розчинників, вони безпечніші та екологічніші, ніж клеї на основі розчинників, оскільки не містять потенційно небезпечних летких органічних сполук (ЛОС). Після затвердіння вони, як правило, мають хорошу термостійкість, поки температура навколишнього середовища залишається нижче їх точки топлення.

1.1.4 Клеї, чутливі до тиску (PSA)

PSA (чутливі до тиску адгезиви) — це м'які полімерні матеріали, які виявляють постійну липкість при кімнатній температурі та миттєво прилипають до поверхонь при застосуванні легкого тиску. Акрилові PSA пропонують найвищий баланс адгезії, когезії та чудової водостійкості [8].

Ефективність адгезії можна регулювати складом сополімеру, який визначатиме температуру склування (T_g) і модуль зсуву (G). Як правило, акриловий PSA на 70-90% складається з «м'якого» акрилату (наприклад, 2-етилгексилакрилату) [9]. Велика кількість такого мономеру необхідна, щоб знизити T_g матеріалу до значень, що забезпечують хорошу липкість, зазвичай між $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для забезпечення еластичності та міцності з'єднання

вводять від 10 до 30 % «твердого» акрилату (наприклад, метилметакрилату) для підвищення кінцевої T_g [8, 9].

Клеї, чутливі до тиску (КТТ), є одним з важливих класів, що базуються на механізмі затвердіння клею, які не зазнають жодної хімічної реакції чи фізичних змін під час процесу адгезії. КТТ значною мірою замінюють багато традиційних типів клеїв і вважаються безпечними у використанні. Застосування гібридних полімерів у галузі КТТ, що складаються з органічних сполук, що затвердівають силаном, що мають широку толерантність до рецептури та видатні механічні властивості, є основним класом на майбутньому ринку КТТ [10].

Чутливі до тиску адгезиви (PSA) активуються під час застосування тиску. Потім вони починають з'єднуватися з субстратом. Загалом міцність з'єднання залежить від величини прикладеного тиску.

Більшість PSA працюють у звичайних діапазонах кімнатних температур, але не працюють при високих або низьких температурах. Вони активуються під час застосування тиску і не потребують затвердіння за допомогою тепла, розчинників або води, хоча можливі деякі винятки.

Характерною рисою є їхня низька стійкість до хімічних речовин та факторів навколишнього середовища [11]. Акрилові PSA – це широко використовуваний клас PSA, що міститься в комерційних стрічках та етикетках [12]. Зазвичай вони складаються з акрилових статистичних кополімерів, що поєднують мономері з низькими та високими температурами склування (T_g) для надання їм в'язкопружних характеристик. Вони демонструють середню або високу адгезію, яку можна додатково регулювати за допомогою смол, що посилюють клейкість. Незважаючи на їхню високу стійкість до ультрафіолетового (УФ) випромінювання, хімічних речовин та факторів навколишнього середовища, залишкові мономері є токсичними, що обмежує певні медичні застосування, такі як трансдермальні

пластирі, де подразнення шкіри є критичним, а термопластики страждають від холодної плинності.

Стрічки, етикетки та наклейки зазвичай використовують для рекламних оголошень. PSA також використовуються з оптичними плівками, поверхневими захисними плівками, засобами особистої гігієни та медичними (потрібні сертифікати) додатками. Для досягнення бажаних властивостей при їх виготовленні або застосуванні можуть використовуватися хімічні добавки та модифікатори.

1.1.5 Фоточутливі клеї

Більшість фоточутливих клеїв твердіють під дією ультрафіолетового (УФ) світла. Їх затвердіння базується на хімічній реакції, що називається фотополімеризацією, яка використовує ультрафіолетове світло як джерело енергії активації. Енергія поглинається фотоініціаторами, які перетворюють рідкий полімерний клей у твердий або сильно зшитий стан.

Клеї, що затверджуються ультрафіолетовим випромінюванням, мають швидкий час затвердіння від кількох секунд до кількох хвилин. Вони можуть утворювати міцні зв'язки на різних поверхнях, таких як скло, пластик, метали та кераміка, і мають хорошу хімічну, теплову та вологостійкість.

Застосування включають електроніку, медицину (потрібна сертифікація), а також спортивні товари та взуття. Часто такі клеї наносяться безпосередньо в рідкій формі, а інші є частиною клейкої поверхні стрічок і етикеток.

1.2 Властивості полімерних клеїв

Клеї – це речовини, які використовуються для з'єднання двох окремих об'єктів шляхом нанесення його на одну або обидві сторони об'єктів.

Дані матеріали використовують дві сили, які діють у будь-якому процесі склеювання: адгезію та когезію [13].

Адгезія - це сила, яка склеює молекули двох різних речовин. Наприклад, коли крапля води прилипає до поверхні скла, це спричинено силами адгезії між молекулами води та молекулами скла.

Когезія - це сила, яка утримує разом молекули одного типу. Наприклад, коли ви наповнюєте склянку водою доверху й обережно додаєте ще кілька крапель, ви можете спостерігати, як вода утворює куполоподібну структуру над краєм склянки. Це явище називається поверхневим натягом і спричинене силами когезії водневих зв'язків між молекулами води. Завдяки цим силам згуртування легкі об'єкти з великою площею поверхні можуть триматися на поверхні води.

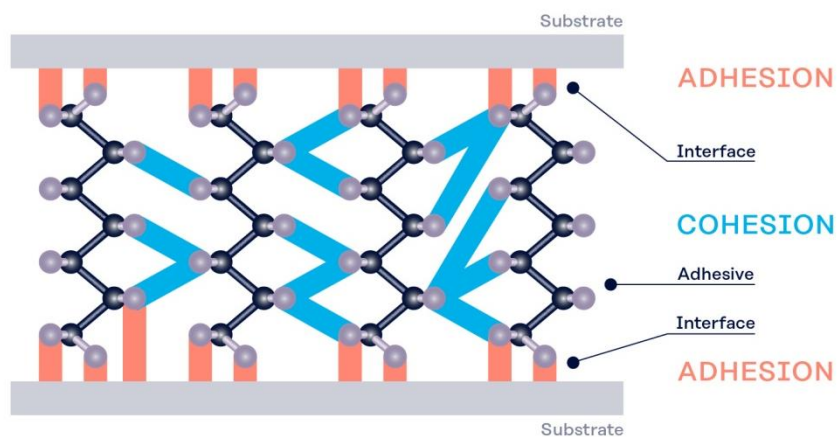


Рис. 1.2.1 Приклад роботи адгезії і когезії

Полімерним клеям для роботи потрібні як адгезія, так і когезія: якщо сила адгезії надто слабка, клей не буде прилипати до основи на місці (порушення адгезії). Якщо когезійна сила занадто слабка, клей не втримається (когезійна недостатність).

Ціаноакрилатний клей

Ціаноакрилатний клей — це клас синтетичних адгезивів, виготовлених з алкіл- α -ціаноакрилатів для нанесення тканинного клею з 1980-х років. Ціаноакрилати швидко полімеризуються в присутності слабких основ. Також припускають, що аміногрупи в білках, присутніх на поверхні тканини, ініціюють полімеризацію ціаноакрилату, що призводить до ковалентного

зв'язку між тканинами та утворенням адгезивного шару, який, ймовірно, відповідає за вражаючу адгезійну міцність ціаноакрилатів. Ціаноакрилатний клей перевершує конкуруючі клеї з точки зору міцної мокрої адгезії, низької вартості, швидкого затвердіння, притаманних бактерицидних властивостей і хороших косметичних результатів [14,15].

Ці властивості роблять ціаноакрилати привабливим вибором для закриття ран або як кровоспинні засоби, які використовуються разом із традиційними методами закриття. Однак швидка полімеризація ціаноакрилатних мономерів пов'язана зі значним розсіюванням тепла в місці нанесення, що призводить до утворення твердої та крихкої плівки.

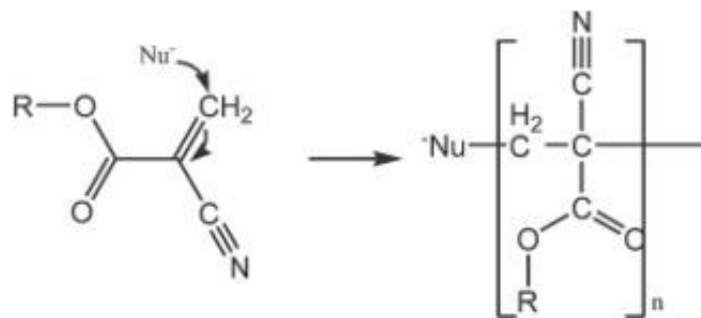


Рис 1.2.2. Механізм полімеризації ціаноакрилату.

Властивості ціаноакрилатного клею можна регулювати, змінюючи довжину ланцюга бічного ланцюга складного естеру [16].

Наприклад, метил α -ціаноакрилат викликає сильну запальну реакцію в тканинах, тоді як октил α -ціаноакрилат демонструє мінімальне запалення. Комерційні клеї на основі *N*-бутил-2-ціаноакрилату Histoacryl (Німеччина) та Glubran (Італія) комерційно використовуються в Європі як клеї для тканин під час ендоскопічних операцій. Клей Dermabond (США) на основі 2-октилціаноакрилату схвалений FDA для медичного застосування лише для місцевого застосування. Мізрахі та його співробітники замінили алкільні бічні ланцюги на алкоксильні ланцюги (естерні зв'язки), щоб покращити

еластичні та механічні властивості клею. Однак 2-октил ціаноакрилат (Dermabond) продемонстрував вищу адгезію порівняно з аналогом.

Ціаноакрилати також були модифіковані кополімеризацією з 1,1,2-трихлорбутадієн-1,3-метилметакрилатом (ММА), введенням еластомерних полімерів і додаванням наповнювачів або модифікаторів, таких як полімерні оксалати, для покращення їхньої міцності зв'язування, гнучкості та біосумісності.

Незважаючи на привабливі властивості та вражаючу адгезію у вологому стані, використання ціаноакрилатного клею обмежене місцевим застосуванням через токсичну природу продуктів розпаду. Ціаноакрилати з коротшим алкільним ланцюгом розкладаються швидше, що призводить до сильнішої запальної реакції тканин, тоді як ціаноакрилати з довшим алкільним ланцюгом розкладаються досить повільно, запобігаючи накопиченню токсичних продуктів і полегшуючи їх виведення з організму, що призводить до легкого запалення. Тим не менш, ціаноакрилати спричиняють хронічне запалення, некроз тканин *in vivo*, потовщення інтими, ураження артерій очей, професійну астму, дерматит та цитотоксичність *in vitro* для клітин у прямому контакті, а також у вилужених розчинах, щоб перерахувати декілька [17,18]. Повний потенціал ціаноакрилатного клею не може бути реалізований *in vivo* або комерційно, доки не буде вирішена проблема токсичності.

Гідрогелеві клеї на основі полі(етиленгліколю) (ПЕГ).

ПЕГ — це гідрофільний біосумісний полімер, який широко використовується як біоматеріал у тканинній інженерії. Проте ПЕГ не здатний до біологічного розкладання, тому його часто модифікують за допомогою розкладаних функціональних елементів або кополімеризують із розкладаними полімерами. Адгезиви для тканин на основі ПЕГ набули популярності завдяки легкості модифікації/функціоналізації, біокон'югації, доставки ліків, неімуногенності, і розчинності у воді. У попередніх

дослідженнях модифікований ПЕГ комбінували з полісахаридами або білковими адгезивами, які були описані в попередньому розділі.

Наприклад, Мацуда та його колеги [19] розробили еластомерний клейовий гель, що твердіє УФ-променями та видимим світлом, який розкладається, отриманий із фотореактивного желатину (функціоналізованого бензофеноном або ксантеновим барвником) і полі(етиленгліколь)діакрилату (ПЕГДА). Ці клеї продемонстрували міцність адгезії 12 кПа та тиск розриву $150,7 \pm 34,4$ мм рт.ст. із задовільними гемостатичними та анастомотичними характеристиками.

Однак ультрафіолетове світло є шкідливим для тканини та не може проникнути через товстий адгезивний шар, що призводить лише до зшивання поверхні. Щоб подолати ці проблеми, автори додатково модифікували цю гелеву структуру, щоб розробити тканинний адгезив, що відверджується видимим світлом, що складається зі стирольного желатину, ПЕГДА та карбоксильованого камфорхінону. Композиція з 35 мас.% стирольованого желатину, 5 мас.% ПЕГДА та 0,05 мас.% карбоксильованого камфорхінону продемонструвала міцність адгезії ~ 140 г/см² (13,73 кПа) і повне розкладання за 4 тижні без будь-якого місцевого запалення. Співробітники розробили синтез в одній ємності для контрольованої гомополімеризації гіперрозгалуженого ПЕГ-діакрилату (ГПЕГДА) з низьким набуханням і повільнішим часом розкладання [20].

Після УФ-затвердіння гідрогель продемонстрував хорошу адгезію на різних біологічних тканинах із силою адгезії в діапазоні від ~ 40 кПа на шкірі свині та до ~ 60 кПа на перикарді великої рогатої худоби. Алсберг і його співробітники [21] синтезували подвійний поперечно-зшиваючий гідрогель на основі окисленого метакрилового альгінату та ПЕГ-аміну.

Механізми зшивання включають утворення імінів та фотозшивання груп метакрилату. Механічні властивості, набрякання, деградація та цитотоксичність сильно залежали від ступеня окислення альгінату. Однак міцність адгезії для одинарних і подвійних поперечно-зшитих гідрогелів не

показала помітної різниці (13–15 кПа). Зілінські та Као розробили взаємопроникну сітку (IPN) діакрилату ПЕГ і желатину, наповненого протизапальним препаратом [22], що полімеризується ультрафіолетом.

Незважаючи на те, що міцність зв'язку була дуже слабкою, препарат допоміг знизити запальну реакцію тканин у місці застосування. Ян і його колеги модифікували раніше розроблений уретанметакрилований декстрановий адгезив шляхом фотозшивання з 3-ланковим PEG-DOPA. Ці гідрогелі продемонстрували міцність адгезії $4,0 \pm 0,6$ МПа та вражаючий тиск розриву 620 мм рт.ст., але страждали від недоліку надмірного набухання. Hubbell та його співробітники синтезували *in situ* полімеризуючі гідрогелі на основі DL-молочної кислоти та гліколевої кислоти, полімеризовані в присутності PEG та обмежені на кінцях акрилатними групами, які можуть фотополімеризуватися. Незшитий полімер добре прилипає до поверхні тканини внаслідок сплутування з білками тканини.

Однак після гелеутворення за допомогою УФ-опромінення полімер продемонстрував антиадгезивні властивості (запобігав прилипанню). Окрім того, необхідно провести подальші дослідження, щоб перевірити можливість некрозу та запалення на тканині внаслідок довгохвильового УФ-випромінювання [23].

1.3 Синтез полімерних матеріалів з підвищеною адгезійною здатністю

(Мет-)акрилові групи виявляють високу реакційну здатність при полімеризації. Численні мономери, отримані з біомаси (наприклад, рослинна олія, евгенол та ізосорбід), що містять (мет)акрилатну групу, вже були досліджені. Інтеграція (мет-)акрилових груп може бути здійснена естерифікацією (мет-)акрилової кислоти та монотерпенового спирту. У науковій літературі повідомлялося про синтез кількох мономерів, включаючи лінійні, розгалужені, циклічні та біциклічні (мет-)акрилати, отримані з первинних, вторинних і навіть третинних монотерпенових спиртів.

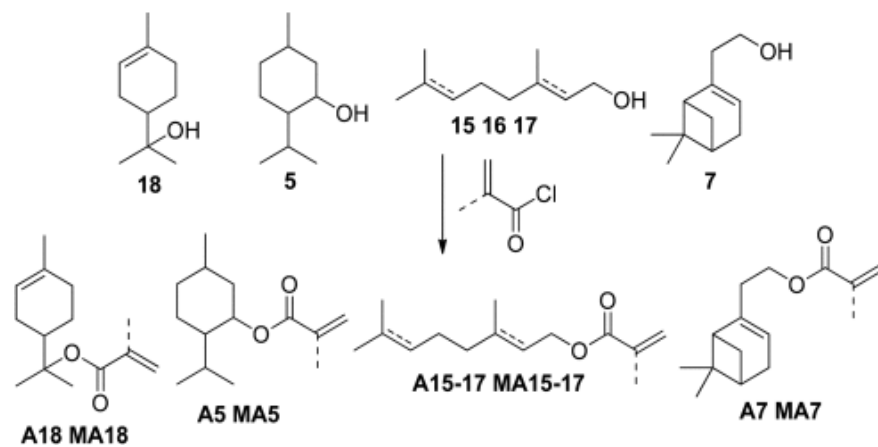


Рис.1.3.1. Загальна схема естерифікації монотерпенових спиртів (мет)акрилоїлхлоридом.

1.4 Застосування полімерних клеїв

Багато хірургічних процедур проводяться в усьому світі, і їх кількість продовжує зростати з кожним роком. Згідно з недавнім дослідженням, у 2012 році було проведено понад 300 мільйонів операцій, тобто цей показник збільшився на 33,6% за останні 8 років [24]. Сучасні методи хірургічного закриття передбачають використання інвазивних методів, таких як шви, скоби або кліпси, які часто призводять до вторинного пошкодження тканин, мікробної інфекції, витоку рідини або повітря та поганого косметичного результату. Незважаючи на поточний стандарт лікування, використання швів є складним під час складних і чутливих операцій, таких як судинний анастомоз, відновлення нерва або операції на очах, через високі фактори ризику. Використання металевих трансплантатів, таких як пластини, штифти або гвинти, є звичайною практикою в ортопедичних операціях для допомоги в остеointegraції. Однак невідповідність модулів між жорстким матеріалом трансплантата та кістковою тканиною може призвести до локалізованого стресу в точці фіксації та атрофії кістки. Металеві трансплантати діють як опорні середовища, які не хімічно взаємодіють з кісткою і часто страждають

від асептичного ослаблення, що призводить до поганого загоєння кістки. Незважаючи на ці недоліки, шви, скоби та металеві трансплантати все ще залишаються золотим стандартом [25] для реконструкції тканин через відсутність неінвазивних методів, здатних перевершити їх.

Привабливим варіантом полегшення використання цих інвазивних методів є використання тканинних клеїв. Клей розтікається по всій площі контакту, що усуває локалізацію напруги, полегшуючи передачу навантаження між зламаними поверхнями. Крім того, адгезиви легко наносити, вони з'єднують різні матеріали, підвищують гнучкість конструкції, підвищують економічну ефективність, можуть діяти як герметики або кровоспинні агенти для запобігання витоку рідини через місце анастомозу та спричинити мінімальне пошкодження тканин у місці нанесення або взагалі не пошкоджувати його. Привабливі переваги використання клеїв перед традиційними методами закупорювання призвели до стрімкого зростання досліджень і розробок клеїв, і, за оцінками, наразі частка клеїв на ринку становить орієнтовно 38 мільярдів доларів [26].

Безшовне закриття рани має важливе значення для спрощення хірургічних процедур і покращення якості догляду за пацієнтами. Традиційно механічні застібки, такі як нитки та скоби, використовувалися в 60% випадків відновлення тканин. Однак вони не завжди придатні, особливо для запобігання витоку повітря або біологічних рідин і для зшивання пухких тканин і недоступних органів. Вони також можуть спричинити серйозне пошкодження тканин через локалізований стрес і потребують видалення швів. Тому для подолання перешкод і сприяння загоєнню ран без проникнення шукають тканинні адгезиви. Незважаючи на інтенсивні дослідження, досконалий склеювальний матеріал ще не розроблено, а наявні варіанти мають значні обмеження. Наприклад, ціаноакрилати, представники хімічного походження, мають токсичність. Біологічно отриманий фібриновий клей має обмежену тканинну адгезію. Крім того, більшість розроблених клеїв

легко вимиваються у вологому середовищі через низькі механічні властивості або тривалий час твердіння.

Шви, скоби та металеві трансплантати є невід'ємною частиною хірургії, а також золотим стандартом для закриття ран. Однак біль і дискомфорт, викликані цими інвазивними методами, призвели до гострої потреби в розробці тканинних адгезивів для хірургічних установок.

Фібриновий клей — це єдиний клей, який можна видати за кровоспинний, герметичний, а також як адгезив і знаходить застосування в ряді різних хірургічних процедур. Хоча фібриновий клей вважається біосумісним і розкладається, він страждає від ризику передачі вірусу та поганої адгезії у вологих умовах. Клей желатин-резорцин-формальдегід/глутаральдегід продемонстрував сильнішу адгезію, ніж фібриновий клей, але нанесення матеріалів, що містять альдегід, на тканини є потенційно токсичним.

Ціаноакрилатний клей та його варіанти демонструють найсильнішу адгезію на вологій тканині серед різних класів клеїв; однак їх токсичність обмежує їх використання лише для місцевого застосування. Незважаючи на те, що ці клеї існують століттями, їхні недоліки спонукали до необхідності розробки альтернативних клеїв для тканин. Клеї для тканин на основі полісахаридів або білків зазвичай ковалентно прикріплюються до тканин (шляхом утворення основ Шиффа), що призводить до міцної адгезії в сухих умовах. Ці адгезиви часто вимагають фотоопромінення, додавання фотоініціаторів або таких методів, як лазерне зварювання тканин, які шкодять сусідній здоровій тканині.

Біоміметичні адгезиви — це ще один клас тканинних адгезивів, створений за прикладами адгезії в природі та швидко набирає обертів у сфері біологічних адгезивів. Наші знання про підводну адгезію все ще досить обмежені, і значні зусилля докладаються для вивчення адгезії в природних

системах. Глибше розуміння взаємодії екологічних і хімічних факторів, хімії та механізмів природної адгезії відкриє численні можливості для подальшого вдосконалення біоміметичних клеїв для тканин. В даний час біоміметичні адгезиви включають утворення коацервату або функціоналізацію за допомогою адгезивної групи, такої як DOPA, катехол або фосфати.

Дійсно, стратегії продемонстрували задовільну адгезію в сухих умовах, але вони часто виходять з ладу у вологих умовах. Нещодавні дослідження розглядали включення ряду хімічних речовин для зшивання, щоб досягти балансу між адгезійною та когезійною силою.

Незважаючи на такі обширні дослідження тканинних клеїв, науковці досі не досягли успіху в розробці імітаторів клеїв, здатних конкурувати з природними клеями, які масштабуються, нетоксичні, біосумісні, прості у використанні та біорозкладні. Все ще існує потреба у дослідженні впливу хімічного складу скелета, гідрофільності/гідрофобності полімеру, комбінації різних амінокислот і заряджених бічних груп на міцність адгезії. Необхідно також розширити сферу застосування адгезивів за межі тканинної адгезії до доставки ліків, тканинних трансплантатів, загоєння ран і реконструкції тканин шляхом додавання пептидів. Крім того, необхідні довгострокові дослідження та клінічні випробування, перш ніж ці клеї можна буде використовувати в медицині чи хірургії.

Клеї для тканин

В одному з перших досліджень Карп і його колеги [27] розробили біосумісний і біорозкладаний еластомерний клей для тканин, створений за мотивами геконів, використовуючи полі(гліцерол-ко-себацеакрилат) (PGSA) (1.4.1). Міцність адгезії до тканини кишківника свиней залежала від складу полімеру та товщини покриття окисненого декстрану. Окиснений декстран сприяє адгезії з тканиною шляхом утворення основи Шиффа і в той же час

утворює напівацеталь з гідроксильними групами з субодиниці гліцеролу PGSA. Максимальна міцність адгезії на тканині кишківника свиней становила $\sim 4,8 \times 10^4$ Па.

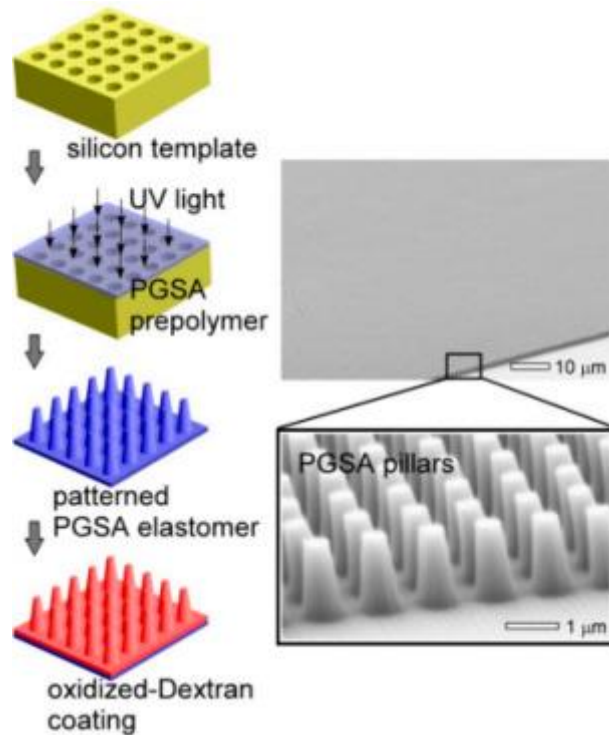


Рис.1.4.1 Клей для тканин на основі полі(гліцерол- ко -себацат акрилату) (PGSA).

Як видно з рис.1.4.1, преполімер PGSA наноформується за допомогою УФ-опромінення з подальшим нанесенням покриття декстрановим альдегідом (DXTA). SEM-зображення демонструє чудову точність передачі шаблону.

Адгезив для тканин повинен мати міцну адгезію у вологому стані, стабільність у фізіологічних умовах, швидке затвердіння/поперечне зшивання без надмірного виділення тепла, нетоксичність, цитосумісність, мінімальне набрякання, здатність до біологічного розкладання та здатність до біорозсмоктування.

1.5 Недоліки акрилових полімерних клеїв

Основними недоліками класичних акрилових полімерних клеїв є низька стійкість до розчинників, липкість поверхні при високих температурах і крихкість при низьких температурах, викликані їхньою термопластичною природою. Різні методи зшивання, які були розроблені для подолання цих недоліків, можна класифікувати як двокомпонентні методи зшивання або монокомпонентні методи зшивання [28].

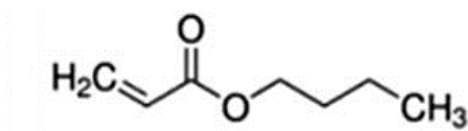
Акриловий клей може погано склеюватися з певними низькоенергетичними поверхнями, такими як поліетилен та поліпропілен. Крім того, він може вимагати тривалішого часу затвердіння порівняно з іншими типами клеїв. Однак правильна підготовка поверхні та методи нанесення можуть ефективно зменшити ці проблеми.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

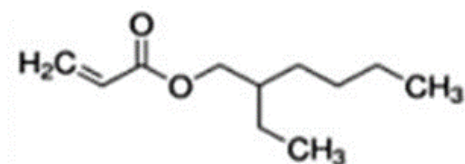
2.1. Реактиви та матеріали

Мономери для клейових композицій:

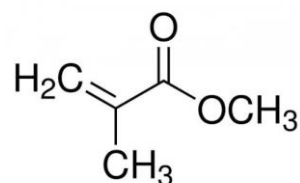
Бутилакрилат (БА) – безбарвний акриловий мономер, естер акрилової кислоти, використовується як базовий реагент у виробництві полімерних матеріалів. Належить до акрилатів, вирізняється високою хімічною активністю та містить гідрофобну алкільну частину.



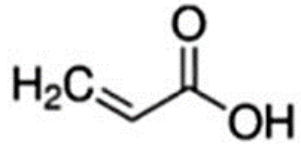
2-етилгексилакрилат (2-ЕГА) (виробництва Aldrich Chemicals, Milwaukee, US) – безбарвна прозора рідина, майже нерозчинна у воді; естер акрилової кислоти, використовується як сировинний компонент у синтезі полімерів.



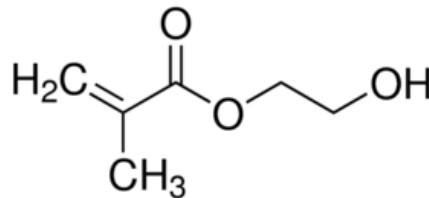
Метилметакрилат (ММА) (виробництва Merck) – прозора безбарвна рідина з характерним запахом, метиловий естер метакрилової кислоти. Відзначається високою реакційною здатністю, завдяки чому активно застосовується в процесах радикальної полімеризації.



Акрилова кислота (АК) (виробництва Merck) – безбарвна рідина з різким запахом, розчинна у воді та органічних розчинниках, широко застосовується як мономер у створенні акрилових полімерів, що використовуються в фарбах і клеях.

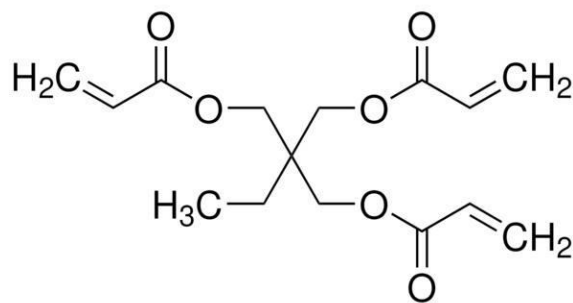


2-гідроксиетилметакрилат (МЄГ) – безбарвна, в'язка рідина без кольору, маслянистої консистенції, без запаху.

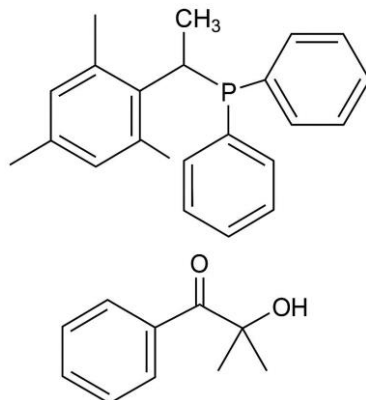


Л-174 (Лапрол) – олігоетеруретандиметакрилат

3-метилолпропан-3-акрилат (ТМПА) використовували як зшиваючий агент.



2-гідрокси-2-метил-1-феніл-пропан-1-он-2,4,6-триметилбензоилдифеніл-фосфіноксид, Darocur 4265 (виробництва Aldrich Chemicals, Milwaukee, US) – використовували як фотоініціатор.



Поліетилен високої щільності (ПЕВЩ), плівку з ПЕВЩ використовували як основу для клейової композиції.

2.2. Лабораторне обладнання

Аналітичні ваги Radwag (точність 0,0001г) – призначені для високоточного зважування речовин, об'єктів, рідин та сипучих матеріалів у лабораторних умовах.

УФ-лампа Philips TL-40 – ультрафіолетова люмінесцентна лампа UV-A діапазону, спеціально розроблена для фотополімеризації.

Посуд: бюкси для зважування, мірні стакани, піпетки, скляні палички, шпателі, пінцети, фільтрувальний папір, збірні скляні форми для УФ-полімеризації.

2.3 Методика синтезу клейових композицій

2.3.1 Методика синтезу акрилатних клеїв

Акрилові клеї були виготовлені з використанням 2-етилгексилакрилату (2-ЕГА), бутилакрилату (БА), акрилової кислоти (АК) і

триметилпропантриакрилату (ТМПТА) як зшиваючого агенту. 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-пропан-1-он-2,4,6-триметилбензоилдифеніл-фосфіноксид, Darocur 4265 використовувався як фотоініціатор. Склад клейових композицій наведено в таблиці 2.3.2.

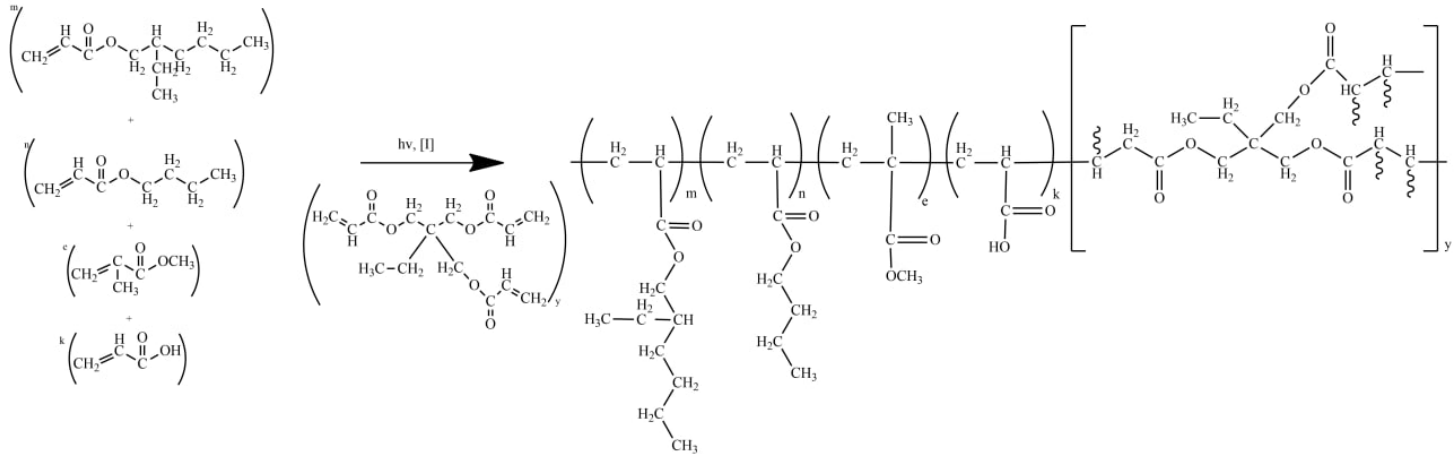


Рис. 2.3.1. Схема синтезу акрилового клею.

2.3.2. Методика отримання клейової композиції

На початку отримували суміш початкових мономерів внесенням в скляний бюкс відповідно до таблиці 2.3.2 необхідні кількості мономерів, додавали фото-ініціатор та зшиваючий агент у відповідних концентраціях.

Механічно інтенсивно перемішували протягом 10 хв при кімнатній температурі для досягнення повної гомогенізації суміші.

2.3.3. Методика проведення фотоініціювання клейової композиції

Отриману суміш мономерів за допомогою медичного шприца 10 мл поміщали між ПЕВЩ плівкою, товщиною 1 мм, які попередньо було зафіксовано між двома пластинами кварцового скла, а потім проводили фотополімеризацію за допомогою опромінення суміші УФ-лампю Philips TL-40 протягом 4 хв з інтенсивністю опромінення 360 мВт/см².

При розробці методики варіювали як вміст фотоініціатора (1 мас.%, 3 мас.% і 5 мас. %), так і вміст зшиваючого агента (від 1 до 7 мас.%).

Таблиця 2.3.2. Склад клейових композицій

| Код зразка | БА мас.% | ЕГА мас.% | ММА мас.% | МЕГ мас.% | Darocur 4265 мас.% | ТМПТ А мас.% |
|------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|--------------|
| Зразки без додавання МЕГ | | | | | | |
| КК4 | 50 | 45 | 5 | - | 0,4 | 1 |
| КК5 | 50 | 45 | 5 | - | 0,4 | 0,6 |
| КК6 | 50 | 45 | 5 | - | 0,2 | 0,4 |
| Зразки з додаванням МЕГ | | | | | | |
| КК3 | 45 | 40 | 5 | 10 | 0,2 | 1 |
| КК7 | 45 | 40 | 5 | 10 | 0,2 | 0,4 |
| Зразки з додаванням АК замість МЕГ | | | | | | |
| | БА | ЕГА | ММА | АК | Дарокур 4265 | ТМПТА |
| КК8 | 45 | 40 | 5 | 10 | 0,2 | 0,6 |

| Код зразка | БА | ЕГА | ММА | МЕГ | Дарокур 4265 | Л-174 |
|--------------------------|----|-----|-----|-----|--------------|-------|
| Зразки без додавання МЕГ | | | | | | |
| КК9 | 50 | 45 | 5 | - | 0,2 | 5 |

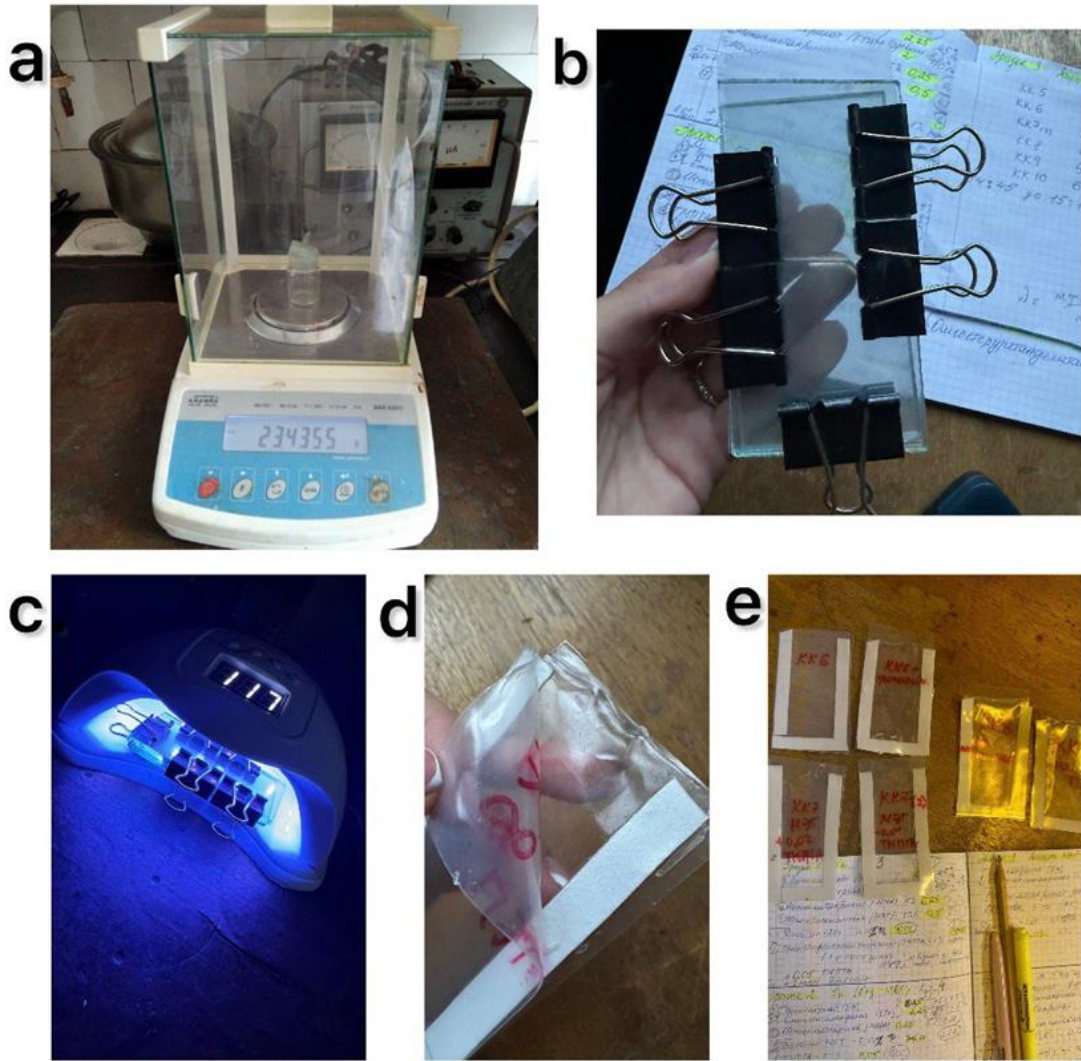


Рис. 2.3.3. Процес синтезу клеїв: (а) зважування складових для синтезу композиції: мономерів, зшиваючого агенту та фотоініціатора (б) заповнення збірної форми для УФ-полімеризації сумішшю мономерів, (с) процес УФ-кополімеризації, (d,e) кінцеві клейові композиції.

2.4 Методи досліджень

2.4.1. ІЧ-Фур'є спектроскопія

Хімічну структуру зразків досліджено методом ІЧ-Фур'є спектроскопії в діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ з використанням спектрометра Bruker Tensor 37 з роздільною здатністю 2 см^{-1} .

2.4.2. Термогравіметричний аналіз (ТГА)

Термічну деструкцію композитів вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА) на обладнанні TA Instruments TGA Q-500 при швидкості лінійного нагріву 20 °С/хв в діапазоні температур від 25 до 700 °С в атмосфері повітря.

Оцінку термічних властивостей синтезованої композиції (КК5) проводили в порівнянні з комерційним зразком Hifin-PS25.

2.4.3 Випробування на міцність склеювання (T-peel test)

Міцність відриву двох гнучких матеріалів, які були з'єднані разом, так званий Т-тест на відрив, використовувався для синтезованого PSA. Межу міцності при рівномірному розшаруванню, проводили на універсальній розривній машині F-100, вимірювали силу в кг/см ширини. Вимірний параметр варіюється в діапазоні між 0,300 – 0,450 кг/см, що можна порівняти з промисловими зразками, наприклад Hifin-PS25.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСІДЖЕННЯ

3.1 Параметри, що впливають на синтез

Склад мономерної суміші та параметри процесу фотополімеризації чинять суттєвий вплив на властивості синтезованих адгезивних матеріалів. У дослідженні варіювали вміст бутилакрилату (БА), 2-етилгексилакрилату (2-ЕГА), метилметакрилату (ММА), акрилової кислоти (АК), триметилпропантриакрилату (ТМПТА) як зшивача, а також змінювали кількість фотоініціатора Darocur 4265.

Встановлено, що введення 2-гідроксиетилметакрилат (МЄГ) покращує розчинність полярних мономерів, зокрема ММА, за рахунок можливості утворення водневих зв'язків і зменшення міжмолекулярних напружень. Натомість розчинність бутилакрилату дещо зменшувалась, що пов'язано з його гідрофобною природою.

3.2 Структурно-хімічний аналіз полімерних зразків

На рисунку 3.2.1 представлено типові ІЧ-спектри суміші акрилатних мономерів з 0,8 мас.% ТМПТА як зшиваючого агента. У реакції беруть участь акрилатні групи, тому після полімеризації спостерігається повне зникнення смуг поглинання при 1635 см^{-1} і 1622 см^{-1} , 1409 см^{-1} і 811 см^{-1} , які відносять до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язків. [29].

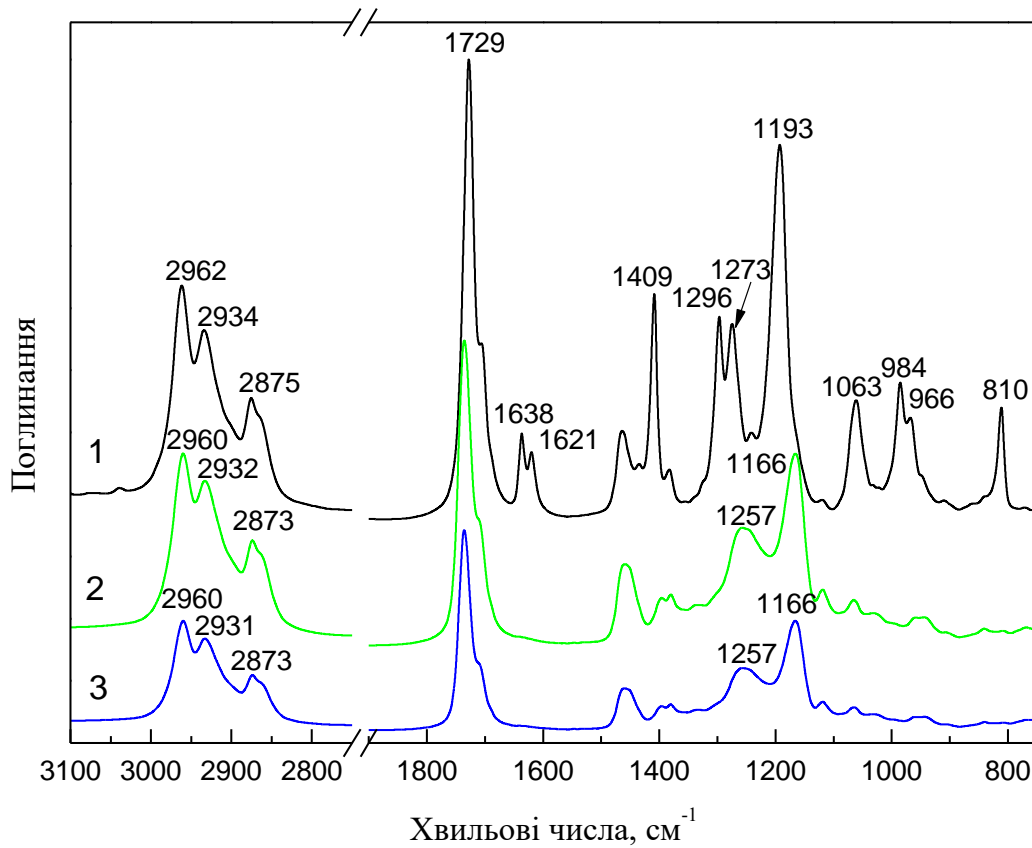


Рис. 3.2.1 ІЧ-спектри УФ-твердіючої суміші (зразок КК8) акрилатних мономерів 1 – до, 2 – через 2 хвилини та 3 – через 3 хвилини УФ-опромінення.

Зникнення вищезгаданих смуг поглинання вказує на те, що відбулася реакція полімеризації та отримання полімерів з повним перетворенням акрилатних груп. Крім того, в кінцевому зразку спостерігається поява нових піків при 1258 cm^{-1} і 1166 cm^{-1} , що зумовлені валентними коливаннями С – О насиченої естерної групи.

Щоб переконатися, що мономер 2-ЕГА і БА брали участь у полімеризації, були оцінені зміни в деяких характеристичних смугах відповідно до співвідношення 2-ЕГА / БА. Смуги при 2961 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} і 2874 cm^{-1} відносять до валентних коливань С–Н груп. [30].

Смуга при 1729 см^{-1} , характерна для акрилових полімерів, відповідає $\text{C}=\text{O}$ коливанням.

Метод ІЧ-Фур'є спектроскопії підтвердив ефективність процесу полімеризації: зникнення характерних смуг поглинання подвійних зв'язків ($\text{C}=\text{C}$) у діапазоні $1635\text{--}1622\text{ см}^{-1}$ свідчить про повну реакційну здатність акрилатних груп. Натомість поява інтенсивних смуг у ділянці 1258 і 1166 см^{-1} вказує на утворення нових $\text{C}-\text{O}$ зв'язків у структурах естерних груп.

Також спектри демонстрували характерне поглинання в області 1729 см^{-1} , що відповідає коливанням карбонільної групи ($\text{C}=\text{O}$), притаманним поліакрилатам.

3.3 Термічна стабільність полімерів

Дослідження термостійкості адгезійних матеріалів дозволяє оцінити можливість їхнього застосування в багатьох галузях науки і техніки. Вивчення термічної деструкції полімерів дозволяє отримати розуміння про молекулярну структуру, а також дає можливість оцінити поведінку адгезійних матеріалів при підвищених температурах.

На рис. 3.3.1 наведені ТГА та ДТГ (диференційні) криві зразків КК5 та комерційного зразку Hifin-PS25, а в таблиці 3.3.1 наведено дані температур деструкції, відповідні ним втрати маси та величини коксового залишку.

Перша стадія втрати маси спостерігається для комерційного зразку при температурі $162\text{ }^\circ\text{C}$ з відповідною втратою маси $14,5\text{ мас.}\%$, що може бути пов'язано з випаровуванням води, що залишилася в полімерах [31]. Необхідно зазначити, що для синтезованого зразку КК5, такого переходу не спостерігається, що пояснюється відсутністю в матеріалах використаних для синтезу води або летучих розчинників.

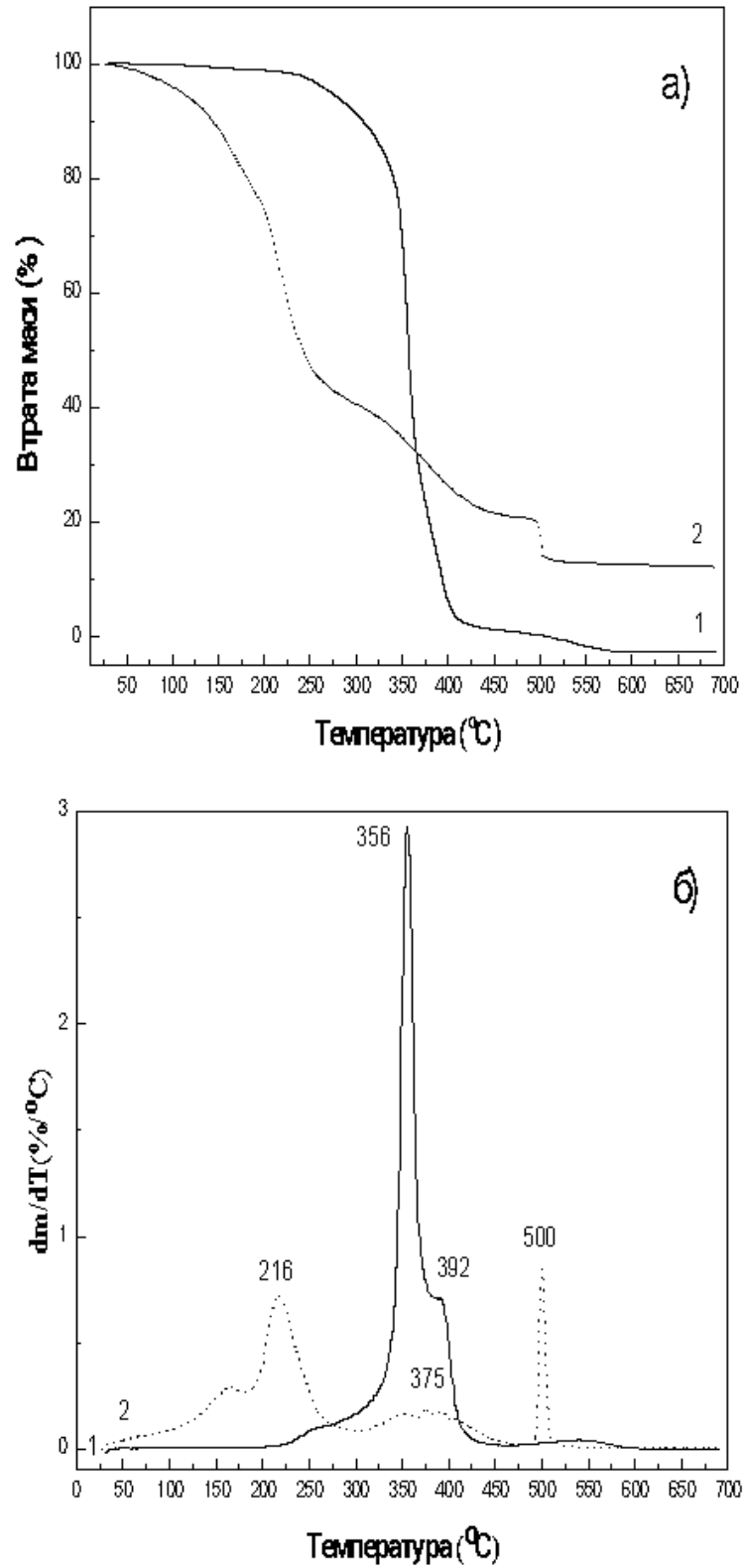


Рис. 3.3.1. ТГА (а) та ДТГ (б) криві адгезійних (клейових) композицій: 1 – КК5; 2 – комерційний зразок Hifin-PS25.

Основна стадія деструкції зразка КК5 зафіксована при максимальній температурі 356 °С з втратою маси приблизно 50 мас.%, тобто при цій температурі втрачається половина зразку, що пов'язано з руйнуванням вуглецевого скелету кополімеру [32]. Остаточна деструкція зразку (втрата маси 88.6 мас.%) спостерігається при 392 °С.

Таблиця 3.3.2. Температури деструкції та втрати маси адгезійних (клейових) композицій

| Зразок (мас. %) | Температура деструкції, T_d (°С) / Максимальна температура деструкції / втрата маси, T_{d1}/ W_1 (°С / мас.%) | | | | Температура при заданій втраті маси (°С) | | | Коксовий залишок (мас. %) |
|--------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|------|------|---------------------------------|
| | $T_{d1макс} /$ $W_{1макс}$ | $T_{d2макс} /$ $W_{2макс}$ | $T_{d3макс} /$ $W_{3макс}$ | $T_{d4макс} /$ $W_{4макс}$ | 5 % | 10 % | 20 % | |
| | | | | | | | | |
| КК5 | - | 356/46,4 | 392/88,6 | - | 273 | 307 | 341 | 0 |
| Hifin- PS25 | 162/14,5 | 216/34,9 | 375/69,3 | 500/81,3 | 110 | 144 | 182 | 12,3 |

Порівняння термостійкості зразка КК5 з комерційним виробом за даними ТГА свідчить про більшу стійкість синтезованої адгезійної композиції, в виробництві зазвичай порівнюють температури втрати 5 або 10 мас.% (табл. 3.3.2). Так, втрата 10 мас. % маси зразка КК5 спостерігається при 307 °С, тоді як комерційного – при 144 °С. Відсутність коксового залишку для синтезованого КК 5 підтверджує факт того, що для його синтезу використовували тільки органічні компоненти, які при температурі 700 °С повністю піддаються деструкції повністю.

Наявність 12,3 мас. % коксового залишку комерційного зразку свідчить про використання додаткових матеріалів при синтезі, можливо неорганічної природи.

Таким чином, визначення термічних властивостей одержаних клейових композицій дозволило оцінити можливість їхнього застосування при підвищених температурах, а також порівняти із комерційним аналогом Hifin-

PS25. Зразок КК5 виявив вищу температуру початку деструкції та більшу термічну інертність: основна масова втрата відбувалась при температурі понад 350 °С. У порівнянні, комерційний зразок починав руйнуватись вже при 160 °С.

Повна відсутність коксового залишку у КК5 свідчить про органічну природу всіх компонентів композиції, на відміну від промислового аналога, що мав залишок понад 12 %, що, ймовірно, вказує на присутність неорганічних наповнювачів або стабілізаторів.

3.4 Випробування на міцність склеювання (T-peel test)

Стандартні випробування на відшарування, такі як T-подібне склеювання, часто використовуються для аналізу характеру руйнування конструкційних клеїв. В даній роботі досліджували поведінку клейових композиційних з'єднань за різних швидкостей навантаження шляхом проведення серії випробувань на відшарування та чисельного моделювання результатів таких випробувань.

Випробування на T-peel test служить для оцінки сили, необхідної для розділення клею. Результат цього випробування, подібний до міцності з'єднання, позначається як N (сила роз'єднання) / (ширина з'єднання).

Метод T-подібного розшарування в основному використовується для визначення відносної міцності на відшарування композитів. Міцність на T-подібне відшарування можна визначити за допомогою діаграми тягово-розривного з випробування.

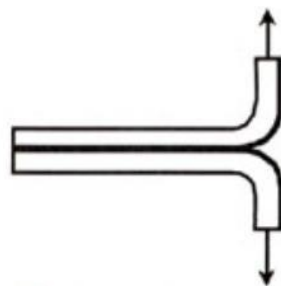


Рис. 3.4.1 Розшарування методом T-peel test

Hifin-PS25 (виробник NORTH AMERICAN RESSCUE) – це медичний виріб, виготовлений на основі полімерних адгезивів із високою міцністю до біологічних та фізичних забруднень (кров, піт, волосся). Адгезивна основа створена з урахуванням гідрофобних властивостей для забезпечення надійного зчеплення зі шкірою навіть в екстремальних умовах. Матеріали каналів мають відповідну гнучкість та еластичність, що забезпечує їх функціональність при зміні тиску [33].



Рис. 3.4.2. Приклад оклюзійної плівки HyFin TWIN PACK виробництва North American Rescue

3.5. Адгезійні характеристики

Механічні випробування методом T-peel test показали, що міцність на відшарування синтезованих зразків перебуває в межах 0,300–0,450 кг/см, що співвідноситься з показниками для медичних PSA-клеїв, таких як Hifin-PS25. Висока адгезійна здатність обумовлена як хімічною природою мономерів (наявність полярних груп), так і оптимальним ступенем зшивання, що забезпечує необхідний баланс між когезією та еластичністю клейового шару.

Проте покращення адгезії та липкості самоклеючих клеїв (PSA) залишається актуальною проблемою. Розуміння факторів, що впливають на міцність на відшарування, має вирішальне значення для розробки клеїв.

Розроблені матеріали можуть бути використані в різних галузях промисловості в якості адгезивів. Досить часто дані матеріали застосовують в стоматології як компоненти пломбувальних матеріалів, тонуючих і захисних покриттів.

ВИСНОВОК

1. Було синтезовано полімерний матеріал багатоцільового застосування з підвищеною адгезійною здатністю, що ґрунтується на використанні акрилатних мономерів (бутилакрилат, 2-етилгексилакрилат, метилметакрилат) у поєднанні зі зшиваючими компонентами та фотоініціаторами.
2. Застосування УФ- полімеризації дало змогу синтезувати зшиті полімерні плівки з високим ступенем перетворення функціональних груп, що підтверджено даними ІЧ-спектроскопії.
3. Визначено, що хімічний склад композиційних систем має суттєвий вплив на їх функціональні властивості: зміна співвідношення мономерів і зшивачів дозволяє цілеспрямовано регулювати адгезію, еластичність і стабільність.
4. За результатами термогравіметричного аналізу встановлено високу термічну стійкість синтезованих композицій, зокрема, температури деструкції перевищували 350 °С, що значно вище значень для комерційного зразка.
5. Проведені механічні випробування (T-peel test) продемонстрували високий рівень міцності з'єднання, що відповідає стандартам для медичних клеїв і адгезивів технічного призначення.
6. Аналіз залишкової маси після термодеструкції показав повну органічну чистоту синтезованих зразків, що є перевагою з точки зору екологічності та відсутності неорганічних домішок.
7. Отримані результати підтверджують доцільність застосування створених композицій як функціональних адгезивів у різних галузях — від медицини до інженерії, де потрібне міцне, стабільне, біосумісне та термостійке з'єднання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Al-Harbi LM, Kosa SA, Baloch MK, Bhatti QA, El-Mossalamy E.-SE-BH. / Adsorption of Polyvinylpyrrolidone over the Silica Surface: As Affected by Pretreatment of Adsorbent // International Journal of Polymer Science // 2016.
2. Сікора Дж.В., Левицький В., Моравський В., Герлах Х. / Journal of Polymer Engineering // 2013 /// с. 501 – 508.
3. Давтян С.П., Тоноян А.О., Вардересян А.З., Мюллер С.К. / Фронтальна кополімеризація в присутності наночастинок, // European Polymer Journal /// 2014 //// с. 182 – 186.
4. Smeets NMB / European Polymer Journal // 2013 /// вип. 9.
5. Oliveira AM, Guimarães KL, Cerize NNP / Роль функціональних мономерів European // Polymer Journal /// 2015 //// стаття № 7015 с.268 – 278.
6. Klemarczyk P., Guthrie J., / Досягнення в анаеробних і ціаноакрилатних адгезивах // 2010 /// с. 96–131.
7. Harini Kilambi, Sirish K. Reddy, Lauren Schneidewind, Jeffrey W. Stansbury, Christopher N. Bowman / Copolymerization and dark polymerization studies for photopolymerization of novel acrylic monomers // 23 March 2007 /// p. 2014-2021.
8. Czech Z., Kowalczyk A., Kabatc J., Swiderska J. / UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives for industrial application // Polym. Bull. /// 2012 //// p. 71–80.
9. 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 // Int. J. Mol. Sci. /// 2021 //// p. 11840.

10. Developments in pressure-sensitive adhesives: a review Review Paper
Published / 11 July 2020 // Volume 78 /// p. 4075–4108.
11. I. Khan, B.T. Poh, K.E. Lee J. / Polym. Environ. // 2013 /// p. 833-849.
12. E. Sato, K. Yamanishi, T. Inui, H. Horibe, A. Matsumoto / Polymer //
2015 /// p. 260-267.
13. Adhesives Technology Handbook / William Andrew Publishing //
Norwich /// NY //// 2009.
14. Petersen B., Barkun A., Carpenter S., Chotiprasidhi P., Chuttani R.,
Silverman W., Hussain N., Liu J., Taitelbaum G., Ginsberg G.G. / Technology
Assessment Committee // Tissue adhesives and fibrin glues.
15. Eiferman R.A., Snyder J.W. / Antibacterial effect of cyanoacrylate glue
// Arch. Ophthalmol. /// 1983 //// p. 958-960.
16. Leonard F., Kulkarni R.K., Brandes G., Nelson J., Cameron J.J. /
Synthesis and degradation of poly (alkyl α -cyanoacrylates) // 1966 /// p. 259-272.
17. Eiferman R.A., Snyder J.W., Kedjarune U. / Antibacterial effect of
cyanoacrylate glue // Arch. Ophthalmol. /// 1983 //// p. 958-960.
18. Bruze M., Björkner B., Lepoittevin J.P. / Occupational allergic contact
dermatitis from ethyl cyanoacrylate // 1995 /// p. 156-159.
19. Nakayama Y., Matsuda T. / Photocurable surgical tissue adhesive glues
composed of photoreactive gelatin and poly(ethylene glycol) diacrylate // J.
Biomed. Mater.Res. /// 1999 //// c.511–521.
20. Li C., Sajiki T., Nakayama Y., Fukui M., Matsuda T. / Novel visible-
light-induced photocurable tissue adhesive composed of multiply styrene-
derivatized gelatin and poly(ethylene glycol) diacrylate // J. Biomed. Mater. Res.
/// 2003 //// p. 439– 446.

21. Jeon O., Samorezov J.E., Alsberg E. / Single and dual crosslinked oxidized methacrylated alginate/peg hydrogels for bioadhesive applications // *Acta Biomater.* /// 2014 /// p. 47– 55.
22. Zilinski J.L., Kao W.J. / Tissue adhesiveness and host response of in situ photopolymerizable interpenetrating networks containing methylprednisolone acetate // *J. Biomed. Mater. Res.* /// 2004 /// p.392– 400.
23. Sawhney A.S., Pathak C.P., Hubbell J.A. / Bioerodible hydrogels based on photopolymerized poly(ethylene glycol)-co-poly(alpha-hydroxy acid) diacrylate macromers // 1993 /// p.581– 587.
24. Weiser T.G., Regenbogen S.E., Thompson K.D., Haynes A.B., Lipsitz S.R., Berry W.R., Gawande A.A. / An estimation of the global volume of surgery // 2008 /// p. 139-144.
25. Lauto A., Mawad D., Foster L.J.R. / Adhesive biomaterials for tissue reconstruction // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* /// 2008 /// p. 464-472.
26. Brennan M.J., Kilbride B.F., Wilker J.J., Liu J.C. / A bioinspired elastin-based protein for a cytocompatible underwater adhesive // 2017 /// p. 116-125.
27. Bruze M., Björkner B., Lepoittevin J.P., Nichol J.W., Chan E.P., Carter D.J.D., Bettinger C.J., Patanavanich S., Chignozha L., Ben-Joseph E., Galakatos A., Pryor H., Pomerantseva I., Masiakos P.T., Faquin W., Zumbuehl A., Hong S., Borenstein J., Vacanti J., Langer R., Karp J.M. / Occupational allergic contact dermatitis from ethyl cyanoacrylate // 1995 /// p. 156-159.
28. Christos G. Koukiotis, Maria M. Karabela, Irini D. / Progress in Organic Coatings // September–October 2012 /// p.106-115.
29. 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 /// 2021.

30. I. Márquez, F. Alarcia, J. Ignacio / Synthesis and Properties of Water-Based Acrylic Adhesives with a Variable Ratio of 2-Ethylhexyl Acrylate and n-Butyl Acrylate // 2020 /// p.428.

31. Zhang, Mengya / Investigation on the Effect of Butyl Acrylate (nBA) to Improve the Toughness Properties of Methacrylate-Based Waterproofing Adhesive Material (MMA) // 2022 /// p.14 //// 2022.

32. Suriye Özlem-Gundogdu, Evren Aslan Gurel, Jale Hacaloglu / Pyrolysis of poly(methy methacrylate) copolymers // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 113 /// 2015 //// p.529-538.

33. Encyclopedia of Biomedical Engineering / 2019 // p. 53-64.