

УДК 541.64:539.2

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ АДГЕЗИВОВ

© 1996 г. В. В. Шевченко, Н. С. Клименко, Э. Г. Привалко, В. Н. Близнюк

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 01.12.95 г.

Синтезированы сегментированные ПУ различного химического строения со свойствами чувствительными к давлению адгезивов. С помощью ДСК, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измерения поверхностного натяжения исследовано влияние химического строения на структуру и поверхностные свойства ПУ. Показано, что изменение длины гибкого уретансодержащего блока, с одной стороны, и химической природы концевых фрагментов, с другой, оказывает различное влияние на характер структурообразования, химический состав поверхности и поверхностное натяжение в ПУ, а также механические характеристики полимеров и адгезионных соединений на их основе.

Чувствительные к давлению адгезивы характеризуются способностью образовывать из растворов, дисперсий, расплавов или безрастворных реакционных систем пленку, имеющую постоянную липкость, и благодаря этому формировать адгезионные соединения при легком прижатии к какой-либо поверхности [1]. Такую способность используют в широких масштабах для изготовления различных типов самоклеящихся материалов. Чувствительные к давлению адгезивы должны обладать сбалансированным сочетанием адгезионных и когезионных свойств. Регулирование их осуществляют как изменением состава адгезионных композиций, включающих каучук, смолу, придающую липкость, и другие целевые добавки, так и направленным синтезом сополимеров, преимущественно алкилакрилатов [1–3]. В последнем случае свойства адгезивов зависят от химического строения полимерной цепи, ММ, ММР полимера и могут изменяться также путем спшивки и введения смол, придающих липкость. Установлено, что при прочих равных условиях, свойства чувствительных к давлению адгезивов коррелируют с механическими характеристиками адгезива, его температурой стеклования, а также зависят от свойств поверхности адгезива и субстрата. Однако характер этих корреляций часто противоречив, что связано во многом с типом исследуемых адгезивов [1, 3].

Новый тип синтетических чувствительных к давлению адгезивов был синтезирован нами ранее на базе сегментированных ПУ [4, 5]. Показано, что их характеристики можно регулировать изменением ММ полимера, а также введением различных функциональных групп, в частности карбоксильных и металлокарбоксильных. Поскольку сегментированные ПУ содержат в своем составе термодинамически несовместимые блоки

(гибкий – олигоэфирный и жесткий, образованный диизоцианатом и низкомолекулярным удлинителем цепи), они имеют как правило микрогетерогенную структуру. Характер последней во многом определяет свойства сегментированных ПУ. Следует отметить, что синтетические чувствительные к давлению адгезивы на основе алкилакрилатов характеризуются гомогенной структурой [3].

Представляет интерес установление связи между химическим строением, структурой, механическими и поверхностными свойствами адгезивов на основе сегментированных ПУ. С этой целью синтезированы и исследованы чувствительные к давлению адгезивы на основе гидразинсодержащих полиуретаноуреиленов (ПУУ), различающихся между собой соотношением гибких и жестких блоков, а также химическим строением концевых групп при одинаковой ММ полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ПУУ использовали олигооксипропиленгликоль ($M = 2000$), толуилендиизоцинат (смесь изомеров 2,4- и 2,6- в массовом отношении 65 : 35), 2-гидроксиэтилгидразин, янтарный ангидрид, которые очищали по известным методикам. Синтез ПУУ-1 – ПУУ-3 (табл. 1) осуществляли в три стадии. На первой взаимодействием олигооксипропиленгликоля и толуилендиизоцината в мольном соотношении 2 : 3, 3 : 4 и 4 : 5 при 100°C синтезировали преполимеры с содержанием концевых изоцианатных групп, близким к рассчитанному. На второй стадии изоцианатный преполимер обрабатывали двукратным мольным избытком 2-гидроксиэтилгидразина в смеси растворителей этилацетат : ДМФА (4 : 1 по

Таблица 1. Характеристики химического строения ПУУ

ПУУ	<i>n</i> *	\bar{M}_n' ** (найдено/вычислено)	\bar{M}_n	Содержание, %				
				гибкие блоки	жесткие блоки	уретановые группы	бис-мочевинные группы	семикарбазидные группы
1	2	4690/4560	17520	86.1	13.9	4.9	6.6	1.4
2	3	6880/6670	18660	90.4	9.6	5.0	4.6	1.3
3	4	8980/9320	20510	92.7	7.3	5.1	3.5	1.2
4***	2		17310	86.1	13.9	4.9	6.6	2.5
5****	2		17310	86.1	13.9	4.9	6.6	2.5

* Коеффициент полимеризации преполимера с конусовыми изоцианатными группами.

** ММ олигоуретана с концевыми 2-(2-гидроксиэтил)семикарбазидными группами.

*** Найдено 0.52% COOH; вычислено 0.51%.

**** Найдено 0.18% Zn; вычислено 0.19%.

объему), как указано в работе [6]. Образующийся при этом олигоуретан с концевыми 2-(2-гидроксиэтил)семикарбазидными группами [6] (табл. 1) на третьей стадии удлиняли толуилендиизоцианатом. ММ образующегося ПУУ регулировали соотношением реагентов, при этом в избытке всегда был олигоуретандисемикарбазид. Синтезированные ПУУ выделяли удалением растворителей с последующим переосаждением из раствора в ДМФА водой. Выход полимеров практический количественный. Содержание концевых аминогрупп в них определяли по методике [7] и по данным анализа рассчитывали значения \bar{M}_n .

ПУУ-4 подвергали ацилированию янтарным ангидридом по концевым аминогруппам по методике [6, 8]. Нейтрализацией карбоксильных групп в полученном ПУУ-4 ацетатом цинка по методике [9] синтезировали ПУУ-5, при этом степень нейтрализации составляла 50%. Его выделяли из раствора в ДМФА осаждением в бензол. Содержание ионов цинка определяли комплексно-квантитатическим титрованием. Некоторые характеристики синтезированных ПУУ представлены в табл. 1.

В ИК-спектрах ПУУ присутствуют полосы валентных колебаний C=O уретановых групп при 1730 см^{-1} , полоса валентных колебаний C=O семикарбазидной группы при 1680 см^{-1} . В спектре ПУУ = 4 появляются полосы с частотами 1690, 1715 и 1735 см^{-1} , характеризующие валентные колебания C=O карбоксильной и сложноэфирной групп, а также сильная полоса поглощения при 1280 см^{-1} , характеризующая валентные колебания сложноэфирной группы.

Монолитные липкие пленки готовили методом полива растворов ПУУ на подложку из ПТФЭ. Предел прочности на разрыв σ и относительное удлинение ϵ пленок определяли не менее чем для пяти образцов при скорости деформации

100 мм/мин; точность измерения величины σ составляла 0.05 МПа. При использовании в качестве подложки пленки из ПЭТФ (толщина 25 мкм) аналогично готовили липкие ленты с одно- и двусторонним клеевым покрытием. Толщина клеевого слоя составляла 55 ± 5 мкм для односторонних и 85 ± 5 мкм с каждой стороны для двусторонних липких лент.

Адгезионные соединения липких лент с использованием в качестве субстрата алюминиевых пластин готовили как указано в работе [4]. Мерой адгезионной прочности клеевого соединения служило сопротивление отслаиванию σ_0 ленты от пластины под углом 180° [1] при скорости отслаивания 100 мм/мин; точность измерения 0.1 кН/м. Как и в работе [2], мерой когезионной прочности чувствительных к давлению адгезивов принято сопротивление статическому сдвигу клеевого соединения в условиях когезионного разрушения. Оно определялось временем сдвига τ ленты относительно субстрата под действием постоянной нагрузки с определенной площади как указано в работе [4]. Известно, что для чувствительных к давлению адгезивов показатели адгезионной и когезионной прочности клеевого соединения зависят от времени контакта адгезива с субстратом [3]. Специальными опытами показано, что при выбранной толщине клеевого слоя и методе приготовления адгезионного соединения постоянные значения σ_0 и τ достигаются через 10–14 ч выдержки при комнатной температуре. В связи с этим указанные испытания проводили через 24 ч после формирования адгезионного соединения.

Образцы пленок с двусторонним покрытием адгезивом использовали для определения поверхностного натяжения γ ПУУ методом Вильгельми при 20°C . Погрешность измерения не выше 0.1 мН/м для уровня доверительной вероятности 0.95.

Теплоемкость ПУУ в температурном интервале $-100 \dots +100^\circ\text{C}$ определяли с помощью дифференциального калориметра с диатермической оболочкой [10] при скорости нагревания в квазистационарном режиме 2 град/мин. Относительная погрешность измерения составляла $\sim 3\%$.

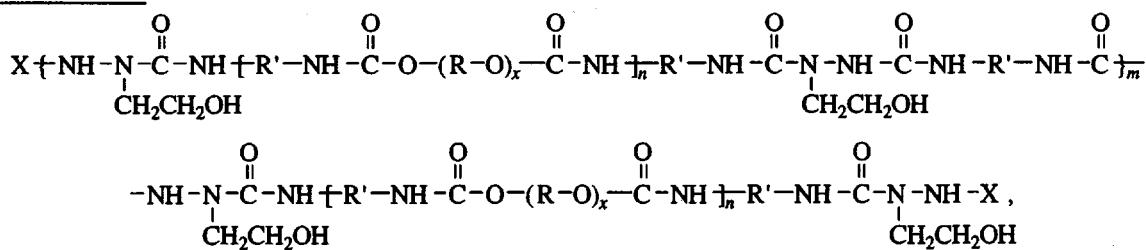
Исследование химического состава поверхности адгезивов проводили методом РФЭС на спектрометре ЭС-2402. Для возбуждения рентгеновских фотоэлектронных (РФЭ) спектров применяли MgK_α -излучение. В качестве подложек использовали стальные полированные пластинки размером $10 \times 10 \times 2$ мм. Поверхность этих пластинок после тщательного обезжиривания в ацетоне и спирте покрывали слоем адгезива толщиной ~ 100 мкм. В процессе формирования пленок из раствора их защищали от пыли. Исследовали поверхности образцов, контактирующих с воздухом и с подложкой. Во втором случае пленки отдирали от подложки и исследовали остаток адгезива на подложке. Чтобы убедиться, что исследуется именно тонкий поверхностный слой ($50\text{--}100$ Å), поверхность подложки после оттирания полимера подвергали травлению Ar^+ пучком непосредственно в вакуумной камере спектрометра до появ-

ления в РФЭ-спектре линии железа $\text{Fe}2\text{p}-3/2$, соответствующей материалу подложки.

Количество углерода, обнаруженное на поверхности образцов, превышало вычисленные, исходя из стехиометрического состава ПУУ значения. Это указывало на наличие углеводородных загрязнений на поверхности как пленок, так и подложек, несмотря на принятые меры предосторожности. Вместе с тем линии C1s и N1s в РФЭ-спектрах были принципиально малоинформационными из-за сложности изучаемых систем, характеризующихся большим числом разнородных химических групп с близкими энергиями связи E_{cb} , и не применялись для детального анализа. Наиболее информативным показателем состава поверхности подобного рода ПУ является относительное содержание O и N [11]. Их вычисляли как отношение интегральных интенсивностей соответствующих полос РФЭ-спектров с учетом аппаратурных факторов чувствительности различных элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение синтезированных ПУУ можно представить в следующем виде:



где $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$; $\text{R}' = 2, 4-, 2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$; $x = 35$; $\text{X} = \text{H}$ ($n = 2, 3, 4$, ПУУ-1–ПУУ-3 соответственно); $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ($n = 2$, ПУУ-4); $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \text{1/2Zn}^{2+}$ ($n = 2$, ПУУ-5).

По химическому строению ПУУ можно разделить на две серии. Первая из них (ПУУ-1–ПУУ-3) характеризуется разной длиной гибкого уретанодержащего блока, задаваемого значением n , и соответственно различным соотношением гибких и жестких блоков (табл. 1). Концевые группы данной серии ПУУ имеют одну и ту же химическую природу.

Вторая серия (ПУУ-1, ПУУ-4 и ПУУ-5) характеризуется постоянством содержания гибких и жестких блоков и соответственно уретановых и бис-мочевинных групп, но отличается химической природой концевых фрагментов. Следует отметить, что полная нейтрализация карбоксильных групп ионами цинка приводит к существенной потере ПУУ липкости.

Структура чувствительных к давлению адгезивов

На кривых температурной зависимости теплоемкости всех исследуемых ПУУ наблюдаются скачки теплоемкости ΔC_p при температуре стеклования T_c гибкой фазы, а для образцов 2, 3 и 5 – слабые эндотермические эффекты $\Delta C'_p$ в положительной области температур, относящиеся к стеклованию жестких блоков. Отсутствие четко выраженной температуры стеклования жестких блоков в ПУУ-1 и ПУУ-4 можно объяснить растворением жестких блоков в гибкоцепной уретанодержащей матрице.

Как видно из табл. 2, в ПУУ первой серии с ростом длины гибкого уретанодержащего блока понижается величина T_c , увеличивается температура стеклования жестких блоков T'_c , изменяется интервал стеклования как гибкого ΔT , так и жесткого блоков $\Delta T'$, при этом величина ΔC_p повышается, а значение $\Delta C'_p$ остается постоянным. Ука-

Таблица 2. Термофизические характеристики ПУУ

ПУУ	T_c , °C	ΔC_p , кДж/кг	ΔT , °C	T_c , °C	$\Delta C'_p$, кДж/кг	$\Delta T'_c$, °C
	гибкие блоки			жесткие блоки		
1	-50	0.41	40	-	-	-
2	-55	0.47	30	52	0.05	30
3	-56	0.47	40	62	0.05	20
4	-50	0.48	50	-	-	-
5	-58	0.40	30	50	0.07	20

Таблица 3. Механические характеристики и поверхностное натяжение ПУУ

ПУУ	σ , МПа	ϵ , %	σ_0 , кН/м	τ , ч	γ , мН/м
1	0.38	1330	1.0	8	29.3
2	0.48	1380	1.2	10	31.7
3	0.76	1320	1.5	18	32.7
4	0.32	1400	1.5	3	33.1
5	1.24	810	0.7	72	32.5

Таблица 4. Соотношение химических элементов O : N на поверхности ПУУ

ПУУ	Соотношение O : N				
	рассчитано*			данные РФЭС	
	повторяющееся звено	гибкий блок	концевой фрагмент	со стороны воздуха	со стороны подложки
1	7.7	38.9	0.9	10.3	1.9
2	9.4	30.1	0.9	10.9	3.6
3	11.0	27.0	0.9	12.3	4.0
4	7.7	38.9	1.7	12.8	13.5
5	7.7	38.9	1.7	11.9	8.9

* Для жесткого блока соотношение O : N = 0.9.

занные изменения свидетельствуют о том, что в данной серии ПУУ с увеличением массовой доли гибкоцепной компоненты усиливается тенденция к выделению жестких блоков в отдельную микрофазу. Аналогичная картина наблюдается и для сегментированных ПУУ, не содержащих уретановую группу в гибкоцепном блоке [12].

Для ПУУ второй серии характерны следующие изменения. Введение карбоксильной группы не изменяет величину T_c , однако при этом растет величина ΔT и отсутствует стеклование жестких блоков. Увеличение значения ΔC_p свидетельствует об участии в процессе стеклования жестких блоков, что связано, видимо, с их растворением в

гибкоцепной составляющей. Отсутствие сегрегационных процессов наблюдалось нами ранее и при введении карбоксильных групп в состав жестких блоков такого типа ПУУ [13]. Ионизация части карбоксильных групп (ПУУ-5) существенно усиливает процессы микрофазового разделения. Это отражается в понижении величин T_c и ΔT , уменьшении значения ΔC_p и появлении стеклования жесткой микрофазы. Таким образом, для синтезированных ПУУ характер структурообразования определяется как длиной гибких блоков и их соотношением с жесткими блоками, так и химической природой концевых фрагментов.

Механические и поверхностные свойства адгезивов

Как известно, самоассоциация жестких блоков в сегментированных ПУ приводит к образованию доменов, играющих роль узлов физической сетки полимера. Появление микрогетерогенной структуры в ПУУ сопровождается повышением прочности их монолитных пленок для обеих серий полимеров с сохранением высокого значения относительного удлинения (табл. 3, образцы 2, 3 и 5). Следствием этого является и увеличение когезионной прочности данных адгезивов. Изменение же их адгезионной прочности носит иной характер. Для первой серии ПУУ усиление сегрегационных процессов сопровождается повышением величины σ_0 . Во второй серии ПУУ максимальная величина σ_0 наблюдается для ПУУ-4, т.е. полимера с наибольшей совместимостью гибких и жестких блоков. При этом меняется и характер разрушения адгезионного соединения при испытаниях. Если для образцов 1–3, 5 он является адгезионным, то для образца 4 смешанный. Очевидно, для сегментированных ПУУ наличие микрофазовой структуры является условием достижения высокой когезионной прочности чувствительных к давлению адгезивов.

Неоднозначно изменяется и поверхностное натяжение адгезивов (табл. 3). В первой серии ПУУ величина γ выше у образцов с микрогетерогенной структурой (образцы 2 и 3). Во второй серии более высокими значениями γ характеризуются ПУУ как с наибольшей совместимостью гибких и жестких блоков (ПУУ-4), так и с микрогетерогенной структурой (ПУУ-5).

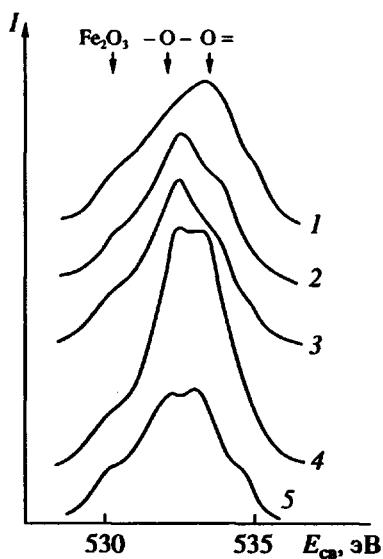
В этой связи представляет интерес анализ изменения состава поверхности ПУУ обеих серий. В табл. 4 приведены данные по соотношению элементов O : N на поверхностях адгезивов, обращенных к воздуху и к подложке. Как видно из расчетных данных (табл. 1 и 4), соотношение O : N характеризует в основном концентрацию гибких сегментов, что подтверждается данными для других ПУ [11]. Для образцов обеих серий получен-

ные соотношения O : N в поверхностном слое со стороны воздуха выше, чем рассчитанные для повторяющегося звена, концевых фрагментов и жестких блоков. Это свидетельствует об обогащении поверхности ПУУ, обращенной к воздуху, гибкими блоками, что соответствует литературным данным для сегментированных ПУ [14].

Для образцов первой серии, учитывая точность используемого метода исследования, наблюдается тенденция к увеличению содержания гибких блоков в поверхностном слое с ростом их содержания в ПУУ. Обогащение данной поверхности гибкими блоками сопровождается увеличением значения γ , которое приближается к таковому олигооксипропиленгликолей различных ММ (30.4–32.1 кН/м [15]), и повышением величины σ_0 . Более низкие значения соотношения O : N в поверхностном слое со стороны подложки свидетельствуют об обогащении поверхности жесткими блоками, что также согласуется с литературными данными для сегментированных ПУ [14].

В ряду ПУУ второй серии ход указанных выше зависимостей, как и характер сегрегационных процессов, не является монотонным. Наиболее высокому содержанию гибких блоков в поверхностном слое, обращенном к воздуху, соответствуют и наиболее высокие показатели γ и σ_0 (ПУУ-4). В отличие от образцов первой серии рост величин γ и σ_0 наблюдается на фоне ослабления сегрегационных процессов в ПУУ. Их последующее усиление, вызванное введением ионсодержащих групп, сопровождается некоторым уменьшением значения γ и значительным понижением величины σ_0 (ПУУ-5). При этом величина σ_0 для ПУУ-5 уступает таковому для ПУУ с более низким содержанием гибкого блока в поверхностном слое (ПУУ-1 и ПУУ-2). Очевидно, это связано с уменьшением подвижности гибкоцепной составляющей вследствие возникновения в системе ион-дипольных взаимодействий, характерных для иономерных ПУ. Видимо, само явление липкости в чувствительных к давлению адгезивов на основе сегментированных ПУ связано с обогащением поверхности гибкоцепной составляющей и достаточной степенью ее подвижности.

Интересные данные по соотношению O : N в поверхностном слое со стороны подложки получены для карбоксилсодержащего адгезива (ПУУ-4). В отличие от остальных ПУУ данное соотношение выше, чем в поверхностном слое, обращенном к воздуху, что свидетельствует об обогащении поверхности гибкими блоками. Это находится в противоречии с литературными данными о влиянии подложки с высокой поверхностной энергией на состав поверхностного слоя сформированного на ней сегментированного ПУ [14]. Учитывая значительное сродство карбоксильных групп к выбранной подложке, а также гомоген-



РФЭ-спектры кислорода O1s, входящего в состав групп C—O— и C=O ПУУ. Номера кривых соответствуют номерам образцов ПУУ в табл. 1. Для наглядности кривые смещены по оси ординат.

ность структуры данного ПУУ, наблюдаемое явление логично трактовать как диффузию концевых карбоксилсодержащих фрагментов к границе раздела и связанного с этим изменением характера адсорбции на межфазной границе. Это предположение подтверждает тот факт, что ионизация части карбоксильных групп и соответствующее усиление сегрегационных процессов в полимере приводит к повышению содержания жестких блоков в поверхностном слое (ПУУ-5).

Об изменении химического состава поверхности ПУУ можно качественно судить по тонкой структуре линии кислорода O1s. В исследованных ПУУ кислород входит в состав двух типов групп: C—O— и C=O. Для первых, находящихся в подавляющем большинстве в гибком блоке $E_{ca} = 531.9$ эВ, для вторых, расположенных преимущественно в жестких блоках и концевых фрагментах, $E_{ca} = 532.9$ эВ [16]. Как видно из рисунка, в РФЭ-спектрах ПУУ первой серии происходит перераспределение интенсивности полос в пользу увеличения вклада в нее от групп C—O—, что качественно согласуется с изменением химического состава ПУУ этой серии. Для ПУУ второй серии соотношение линий кислорода в группах C—O— и C=O примерно равно единице. Во всех образцах наблюдается также линия кислорода от стальной подложки (Fe_2O_3) с $E_{ca} = 530$ эВ. По соотношению интенсивностей линий кислорода, принадлежащих соответственно подложке и адгезиву, можно косвенным образом судить о характере отрыва пленки от подложки. Хорошо заметно, что для ПУУ второй серии соотношение минимально для

ПУУ-4 и максимально для ПУУ-5, т.е. где наблюдается соответственно максимальная и минимальная величины σ_0 . ПУУ первой серии занимают по такому показателю промежуточное положение, при этом наблюдается тенденция к уменьшению данного соотношения с ростом величины σ_0 . Приведенные результаты подтверждаются также относительной интенсивностью линии Fe2p подложки, которая изменяется симбатно изменению интенсивности линии O1s (Fe_2O_3).

Интересно отметить отсутствие линии Zn2p₃ в спектре ПУУ-5. При условии полной нейтрализации карбоксильных групп атомарная "брутто" концентрация ионов цинка в ПУУ составит ~0.5 ат. %, т.е. находится на пределе чувствительности используемого РФЭ-спектрометра. Таким образом, регистрация цинка была бы возможна в случае его преимущественного расположения в поверхностном слое. Тот факт, что линия цинка в спектре отсутствует, свидетельствует, видимо, о том, что цинккарбоксилатные группы находятся в объеме полимера и не участвуют в адгезионном взаимодействии с подложкой.

Для чувствительных к давлению адгезивов на основе ПУУ эффективным методом регулирования адгезионных характеристик является изменение ММ полимера [4]. Настоящим исследованием установлено, что на свойства этих адгезивов существенно влияют длина гибкого блока, соотношение гибких и жестких блоков и химическая природа концевых фрагментов полимера. Задаваемые параметры химического строения ПУУ определяют специфику протекания сегрегационных процессов в полимере и формирование структуры поверхностных слоев, которые влияют на поверхностные характеристики адгезива и в конечном итоге на механические параметры сформованного kleевого соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Druschke W. // Adhäsion. 1987. В. 31. № 5. С. 29.
2. Heilmann S.U., Smith H.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. № 6. P. 1551.
3. Druschke W. // Adhäsion. 1987. В. 31. № 6. С. 26.
4. Шевченко В.В., Васильевская Г.А., Лошкарева С.Н. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 17.
5. Шевченко В.В., Васильевская Г.А., Лошкарева С.Н. // Пласт. массы. 1987. № 9. С. 32.
6. Шевченко В.В., Васильевская Г.А., Поляцкова Н.В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 12. С. 1296.
7. Емелин Е.А., Савинов В.М., Соколов Л.Б. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 6. С. 1188.
8. Шевченко В.В., Поляцкова Н.В., Веселов В.Я., Лаптий С.В. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 11. С. 1216.
9. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Лаптий С.В. // Композиционные полимерные материалы. 1989. № 42. С. 24.
10. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
11. Takahata A., Tashita J., Kajigama T. // Polymer. 1985. V. 26. № 7. P. 978.
12. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Дмитрук Н.В., Цукрук В.В., Поляцкова Н.В., Шевченко В.В., Васильевская Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1628.
13. Привалко В.П., Миронцов Л.И., Васильевская Г.А., Клименко Н.С., Шевченко В.В. // Композиционные полимерные материалы. 1987. № 34. С. 3.
14. Липатова Т.Э., Алексеева Т.Т., Шилов В.В., Близнюк В.Н., Тюрин С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 255.
15. Привалко В.П. Свойства полимеров в блочном состоянии. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 2. С. 332.
16. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. С. 256.

The Structure and Properties of Pressure-Sensitive Polyurethane Adhesives

V. V. Shevchenko, N. S. Klimenko, E. G. Privalko, and V. N. Bliznyuk

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine

Abstract—Segmented polyurethanes that showed the properties of pressure-sensitive adhesives were synthesized. The effect of chemical composition on the structure and surface properties of the obtained polyurethanes were studied using DSC, XPS, and surface tension measurements. Varying the length of a flexible urethane block, on the one hand, and the chemical nature of terminal fragments, on the other, show different effect on the structuring, chemical composition of the surface, and surface tension of the polyurethane and the mechanical properties of the polymers and their adhesive joints.