

О. Р. Ключников, Э. Р. Фарваева

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ НА СДВИГ

ПОЛИАМИДА-6 СКЛЕЕННОГО ЭТИЛ-2-ЦИАНОАКРИЛАТНЫМИ СОСТАВАМИ

Ключевые слова: Адгезионная прочность, полiamид, этил-2-цианоакрилат, полиметилметакрилат, гель кремнезём, квантово-химические расчеты, энергия Гиббса.

В данной статье приведены исследования адгезионной прочности на сдвиг и водостойкости пластин полiamida-6 (ПА) марки «Римамид», склеенных этил-2-цианоакрилатными (ЭЦА) адгезивами, включая добавки геля кремнезёма ($SiO_2 \cdot H_2O$), полиметилметакрилата (ПММА). Был исследован широкий спектр ЭЦА клеев промышленных и бытовых марок (страна-производитель): Axton, (КНР); Sila, (КНР); Kontakt, (Тайвань); Organide, (КНР); EG, (КНР); Akfix, (Турция); Cosmofen, (ФРГ); ЭЦА-РТ и ЭЦА-ЭО, г. Дзержинск, (Россия); Master Teks, (КНР); Alteco, (Сингапур). На основе проведенных экспериментов, показана высокая адгезионная прочность ЭЦА адгезивов к поверхности ПА. Адгезионная прочность больше 9 МПа наблюдалась у клеев следующих марок: Сила с добавлением геля SiO_2 ; Axton; Cosmofen CA-12; ЭЦА-РТ. Выяснено, что добавка ПММА обладает двойственным эффектом - снижает адгезионную прочность, но повышает гидролитическую стойкость клеевого соединения ЭЦА - ПА. Выявлена общая тенденция увеличения адгезионной прочности клеев с содержанием геля SiO_2 после выдержки на воздухе 24 часа при комнатной температуре в среднем на 18%. Показано, что добавка геля SiO_2 в клеевую композицию способствует увеличению гидролитической стойкости и адгезионной прочности гелеобразных клеев. Для оценки природы высокой адгезионной прочности цианоакрилатных клеев были проведены квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий в пакете Gaussian 16W методом B3LYP с базисными наборами 6-31G (d) и 6-311++G (d,p) модельных структур комплексов ПА в виде капrolактама и поли-ЭЦА в виде этилового эфира 2-цианопропановой кислоты, в сравнении с полиметилметакрилатом в виде метилового эфира изомасляной кислоты. Получены значения энергии Гиббса в комплексе ЭЦА и ПА с базисом 6-31G (d) $\Delta G = 9,0$ ккал/моль и с базисом 6-311++G (d,p) $\Delta G = 9,2$ ккал/моль, а в комплексе ПММА и ПА-6 $\Delta G = 7,6$ ккал/моль и $\Delta G = 7,9$ ккал/моль соответственно. Найдено, что ΔG комплекса поли-ЭЦА – ПА термодинамически выгоднее комплекса ПММА – ПА. Энергия Гиббса образования межмолекулярных водородных связей в комплексах ЭЦА и ПА, ПММА и ПА по расчетам с применением базисов 6-31G (d) и 6-311++G (d,p) существенно не отличаются, поэтому в подобных расчетах адгезионного взаимодействия можно применять стандартный набор 6-31G (d).

О. Р. Klyuchnikov, Е. Р. Farvaeva

ADHESIVE FORCE OF POLYAMIDE-6 BONDED WITH ETHYL-2-CYANOACRYLATE COMPOUNDS

Keywords: adhesive strength, polyamide, ethyl-2-cyanoacrylate, polymethylmethacrylate, quantum chemical calculations, Gibbs energy.

This publication presents studies of the adhesive strength and water resistance of polyamide-6 (PA) plates of the «Rimamide» brand glued with ethyl-2-cyanoacrylate (ECA) adhesives, including additives of silica gel ($SiO_2 \cdot H_2O$), polymethylmethacrylate (PMMA). A wide range of ECA adhesives of industrial and household brands (country of origin) was studied: Axton, (China); Sila, (China); Kontakt, (Taiwan); Organide, (China); EG, (China); Akfix, (Turkey); Cosmofen, (Germany); ECA-RT and ECA-EO, Dzerzhinsk, (Russia); Master Teks, (China); Alteco, (Singapore). Based on the experiments carried out, the high adhesive strength of ECA adhesives to the surface of PA has been shown. Adhesive strength of more than 9 MPa was observed in adhesives of the following brands: Sila with the addition of silica gel, Axton, Cosmofen CA-12, ECA-RT. It was found that the PMMA additive has a dual effect - it reduces the adhesive strength, but increases the hydrolytic resistance of the ECA-PA adhesive compound. A general tendency has been revealed to increase the adhesive strength of adhesives with silica gel content after exposure to air for 24 hours at room temperature by an average of 18%. It has been shown that the addition of silica to the adhesive composition increases the hydrolytic resistance and adhesive strength of gel-like systems. To assess the nature of the high adhesive strength of cyanoacrylate adhesives, quantum chemical calculations of intermolecular interactions in the Gaussian 16W package were performed using the B3LYP method with basic sets 6-31G (d) and 6-311++G (d,p) model structures of PA complexes in the form of caprolactam and polyether in the form of ethyl ether of 2-cyanopropionic acid, in comparison with polymethylmethacrylate in the form of isobutyric acid methyl ester. Gibbs energy values were obtained in the ECA and PA complex with a base of 6-31G (d) $\Delta G = 9.0$ kcal/mol and with a base of 6-311++G (d,p) $\Delta G = 9.2$ kcal/mol, and in the PMMA and PA complex-6 $\Delta G = 7.6$ kcal/mol and $\Delta G = 7.9$ kcal/mol, respectively. It was found that the ΔG of the poly-ECA-PA complex is thermodynamically more advantageous than the PMMA-PA complex. The Gibbs energy of the formation of intermolecular hydrogen bonds in the ECA and PA, PMMA and PA complexes does not differ significantly according to calculations using the bases 6-31G (d) and 6-311++G (d,p), therefore, the standard set of 6-31G (d) can be used in such calculations of the adhesive interaction.

Введение

В настоящее время цианоакрилатные клеи находят широкое применение в промышленности и быту [1-5]. Данные клеи способны к быстрой анионной полимеризации ЭЦА и образуют прочные клеевые соединения на основе поли-ЭЦА, что

послужило причиной широкого использования. Как правило, такие системы включают стабилизаторы (гидрохинон), а также стабилизаторы анионной полимеризации - кислоты, оксид серы и другие. Известно, что цианоакрилатные клеи могут быть модифицированы различными добавками [6-9], повышающими термическую стабильность и

улучшающими адгезию клеевых композиций. Нами же были рассмотрены различные клеевые составы на основе этил-2-цианоакрилата с добавлением геля кремнезёма ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в качестве загустителя и полиметилметакрилата (ПММА), как известно, повышающего ударную прочность клеевого шва [10]. В свою очередь, интересна возможность быстрого склеивания и ремонта конструкционных материалов на основе полиамида-6 (ПА) ЭЦА композициями. В связи с этим целью работы являлось сравнение промышленно производимых ЭЦА составов с загустителями на основе геля SiO_2 и полиметилметакрилата (ПММА) на адгезионную прочность на сдвиг клеевых соединений с пластинами ПА.

Было интересно за счет каких межмолекулярных взаимодействий достигается высокая адгезионная прочность между поли-ЭЦА клеевой пленкой и поверхностью ПА. Решить данную проблему, на наш взгляд, можно с применением надежных квантово-химических методов расчета энергии межмолекулярных взаимодействий (водородных связей, энергий Гиббса), в частности, при помощи теории функционала плотности DFT B3LYP [11].

Экспериментальная часть

Использовались клеи промышленных и бытовых марок на основе ЭЦА, включая различные добавки: *Akfix-705*, *Akcm*, (Турция); *Alteco-110 с ПММА* и *Alteco гель SiO_2 с ПММА*, Alteco Chemical Pte Ltd, (Сингапур); *Axton* и *Axton гель SiO_2* Эдхэйзив Ко Лтд, Хой Чжоу Сити, Гуандун, (КНР); *Cosmofen CA-12 Weiss*, (ФРГ); *EG* и *EG гель SiO_2* , Hebei Chengxin Co, Ltd, Shijiazhuang City, (КНР); *Master Teks с ПММА*, Чжэдзян, Ningbo Sticker Adhesive Co., Ltd, (КНР); *Organide-507* и *Organide-709 гель SiO_2* , Rosel Company Limited, Hong Kong, КНР; *Контакт* и *Контакт гель SiO_2* , Rosel Company Limited, (Taiwan); *Сила-505* и *Сила гель SiO_2* Шэнъчжэнь (КНР); ЭЦА-РТ, ЭЦА-ЭО, г. Дзержинск, (Россия).

Использовались пластины ПА марки «Римамид» с размерами 100·20·6 мм. Образцы ПА после склеивания выдерживались в течение 24 ч. при комнатной температуре, часть из них выдерживались в водяном термостате 24 ч. при 60°C для определения гидролитической стойкости. Испытания адгезионной прочности на сдвиг проводились по стандартной методике [12] на разрывной машине WPM VEB TIR 19/2168 при скорости движения захватов 50 мм/мин.

Для квантово-химических расчетов применялся пакет Gaussian 16W, метод DFT B3LYP с базисными наборами 6-31G (d) и 6-311++G (d,p) с полной оптимизацией геометрических параметров молекул и расчетом частот (opt, freq). В качестве ПА рассматривалась упрощенная модельная структура в виде капролактама, моделирующая элементарное звено полимера, а ЭЦА – этилового эфира 2-цианпропановой кислоты (ЭЦК). В качестве модельной структуры ПММА использовался метиловый эфир изомасляной кислоты (ЭИК).

Обсуждение полученных результатов

Величины условной прочности на сдвиг клеевых

соединений пластин ПА «Римамид» представлены в таблице 1. В основном наблюдалось адгезионное разрушение, частично разрушались сами пластины ПА (*).

Таблица 1 - Адгезионная прочность на сдвиг склеенных пластин ПА (σ), Мпа

Table 1 - Shear adhesion strength of bonded PA plates (σ), MPa

№	Адгезив	σ , МПа	
		Воздух, 25° C, 24 ч.	Вода, 60° C, 24 ч.
1	<i>Akfix-705</i>	7,8	7,3
2	<i>Alteco-110 с ПММА</i>	5,4	5,8
3	<i>Alteco гель SiO_2 с ПММА</i>	6,5	4,9
4	<i>Axton</i>	9,2*	9,0*
5	<i>Axton гель SiO_2</i>	8,0	7,8
6	<i>Cosmofen CA-12</i>	9,2*	8,1
7	<i>EG</i>	5,8	6,3
8	<i>EG гель SiO_2</i>	7,8	7,2
9	<i>Master Teks с ПММА</i>	5,4	5,4
10	<i>Organide-507</i>	7,3	7,3
11	<i>Organide-709 гель SiO_2</i>	8,6	8,0
12	<i>Контакт</i>	8,0	7,8
13	<i>Контакт гель SiO_2</i>	8,6	5,3
14	<i>Сила-505</i>	7,4	6,7
15	<i>Сила гель SiO_2</i>	9,6*	7,1
16	<i>ЭЦА-РТ</i>	7,2	9,5*
17	<i>ЭЦА-ЭО</i>	6,4	8,0

*-частичное разрушение пластин ПА

Максимальная прочность на сдвиг наблюдалась на ЭЦА составах 4, 6, 15, 17 с $\sigma > 9$ МПа, а минимальная у 2 и 9 с $\sigma < 6$ МПа.

Как видно из таблицы 1, адгезионная прочность клеев 2, 3, 9 с добавкой ПММА ниже, по сравнению с другими ЭЦА составами. Обращают на себя внимание ЭЦА клеи с добавкой ПММА, которые после термостарения в воде не изменили свою прочность - 9, а прочность клея 2 повысилась на 7%. Данный факт может свидетельствовать о гидрофобности молекулы ПММА, которая, очевидно, затрудняет гидролиз клеевого шва.

Заметна следующая тенденция – клеи 3, 8, 11, 13, 15, с содержанием геля SiO_2 показали большую адгезионную прочность после выдержки на воздухе при комнатной температуре, по сравнению с ЭЦА составами 2, 7, 10, 12, 14 без добавок геля SiO_2 на 17%, 26%, 15%, 7%, 23% соответственно. Полученные данные показывают, что добавка геля SiO_2 в клеевую композицию повышает адгезионную прочность клеевого шва ПА в среднем на 18%, что можно связать с эффектом увеличения межмолекулярных взаимодействий в системе гель SiO_2 -ПА-поли-ЭЦА. Также наблюдается положительный эффект с наличием геля кремнезёма ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в составе клеев 8, 11, 15, гидролитическая стойкость которых увеличилась на 12%, 8%, 6%, по сравнению с соответствующими kleями 7, 10, 14 без наполнителя после выдержки в воде. Однако данной

тенденции не соответствуют клею 3 и 13, гидролитическая стойкость которых после термостарения в воде понизилась на 25% и 38%, что может зависеть от ряда факторов, включая дисперсность исходного геля кремнезёма ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Особо выделяется клей ЭЦА-РТ, прочность которого после термостарения в воде повысилась на 32 %. Клей ЭЦА-ЭО также повысил свою адгезионную прочность на сдвиг после выдержки в воде на 20%.

Квантово-химические расчеты

Развитие квантово-химических методов расчета позволяет достаточно надежно моделировать как структуру химических соединений, так и судить о механизме реакций, проводить оценку реакционной способности соединений с получением тепловых эффектов [13-15].

Для оценки природы адгезионных взаимодействий в kleевом соединении ПА – ЭЦА – ПММА нами был выбран пакет Gaussian 16W [11] с применением стандартного базисного набора 6-31G (d), а для учета диффузных функций атомов водорода и тяжелых атомов был проведен дополнительный расчет при помощи базисного набора 6-311++G (d,p), табл. 2.

Модельные структуры адгезивов и субстратов оптимизировали (opt, freq) методом DFT B3LYP, для упрощения расчетов и сохранения структуры реакционных центров модельную молекулу поли-ЭЦА рассматривали как этиловый эфир 2-цианопропановой кислоты, а ПММА как метиловый эфир изомасляной кислоты. В качестве ПА рассматривалась упрощенная модельная структура в виде капролактама. Далее обозначили этиловый эфир 2-цианопропановой кислоты и капролактам как комплекс А (рис. 1), комплекс метилового эфира изомасляной кислоты (ЭИК) и капролактама как комплекс Б (рис. 2).

На рис. 1 показаны длины связей в комплексе А: N-H...O=C 2,044 Å; C=O...H-C(H) 2,133 Å.

На рис. 2 показаны длины связей в комплексе Б: (H)C-H...O=C 2,329 Å; N-H...O (эфириный О) 2,052 Å, C=O (карбонильный О)...H(C) 3,318 Å.

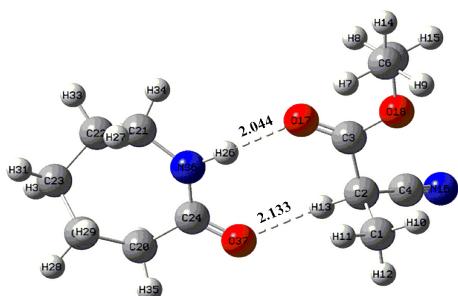


Рис. 1 – Строение комплекса А модельной структуры полiamида и этил-2-цианоакрилата по базису 6-311++G (d,p)

Fig. 1 – Structure of complex A of the model structure of polyamide and ethyl-2-cyanoacrylate on the basis of 6-311++G (d,p)

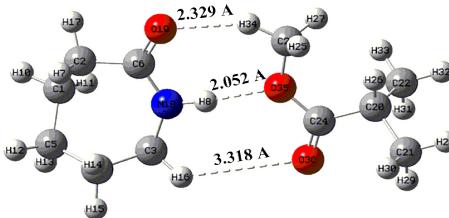


Рис. 2 – Строение комплекса Б модельной структуры полiamида и полиметилметакрилата, базис 6-311++G (d,p)

Fig. 2 – Structure of complex B of the model structure of polyamide and polymethylmethacrylate, base 6-311++G (d,p)

Вначале проводился расчет (opt, freq) исходных модельных структур ПА и ЭЦА или ПММА, далее, две полученные оптимизированные структуры объединяли в один комплекс и установив фиксированное расстояние между молекулами 5 Å снова проводили расчет частот (freq) без оптимизации геометрических параметров (opt). Данная операция позволила определить энергию Гиббса комплексов ПА и ЭЦА или ПММА на расстоянии 5 Å, далее проводился расчет (opt, freq) комплексов А и Б с оптимизированными модельными структурами с заданным межмолекулярным расстоянием ~ 2 Å, достаточным для образования межмолекулярных водородных связей в процессе полной оптимизации геометрических параметров комплексов.

Полученные значения энергии Гиббса отдельных молекул и комплексов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения энергий Гиббса (G), а.е.

Table 2 – Gibbs energy values (G), a.e.

Название	Базис 6-31G (d)	Базис 6-311++G (d,p)
	G, а.е. *	
ЭЦК (ЭЦА)	-439,1436	-439,2762
ЭИК (ПММА)	-346,8879	-346,9962
Капролактам	-365,1128	-365,2399
Комплекс (А), 2 Å	-804,2545	-804,4949
Комплекс (А), 5 Å	-804,2401	-804,4803
Комплекс (Б), 2 Å	-711,9986	-712,2152
Комплекс (Б), 5 Å	-711,9865	-712,2026

*1 а.е. = 627,51 ккал

Итоговые тепловые эффекты считали по формуле:

$$\Delta G = G(freq) - G(opt, freq),$$

где G (freq) – значение энергии Гиббса комплекса на фиксированном расстоянии 5 Å, ккал/моль;
 G (opt, freq) – значение энергии Гиббса после полной оптимизации строения комплекса, ккал/моль.

Энергия Гиббса образования межмолекулярных водородных связей в комплексе А с базисным набором 6-31G (d) $\Delta G(A) = 9,0$ ккал/моль, с базисным

набором 6-311++G (d,p) ΔG (A) = 9,2 ккал/моль, а в комплексе Б ΔG (Б) = 7,6 ккал/моль, ΔG (Б) = 7,9 ккал/моль соответственно. Таким образом, величины энергии Гиббса (ΔG) межмолекулярных водородных связей от смены базиса существенно не отличаются, что говорит о достаточности использования стандартного базиса 6-31G (d).

Как видно из рис. 2, в комплексе ЭИК и капролактама образовались 3 водородные связи, несмотря на это нитрильная группа CN, содержащаяся в поли-ЭЦА способствовала повышению величины энергии Гиббса в модельном комплексе ЭЦА и ПА на 1,4 ккал/моль по расчету с базисным набором 6-31G (d) и на 1,3 ккал/моль с 6-311++G (d,p).

Выводы

1. Удовлетворительная адгезионная прочность достигнута на всех образцах, наибольшие значения (больше 9 МПа) наблюдались у составов Axton, Сила гель, Cosmofen CA-12, ЭЦА-РТ.

2. По результатам исследований показано, что добавка ПММА обладает двойственным эффектом: снижает адгезионную прочность, однако придает kleевому соединению гидролитическую стойкость.

3. Выявлена общая тенденция увеличения адгезионной прочности kleевых соединений поли-ЭЦА - ПА с содержанием геля кремнезёма ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) после выдержки на воздухе 24 часа при комнатной температуре в среднем на 18%. Существует потенциал увеличения адгезионной прочности kleевых соединений на основе этил-2-цианоакрилата с добавлением геля кремнезёма.

4. На основе квантовых методов DFT B3LYP рассчитаны энергии Гиббса образования межмолекулярных водородных связей в модельном комплексе ЭЦА и ПА ΔG = 9,0 ккал/моль с базисом 6-31G (d) и ΔG = 9,2 ккал/моль с базисом 6-311++G (d,p), а в комплексе ПММА и ПА-6 ΔG = 7,6 ккал/моль и ΔG = 7,9 ккал/моль соответственно. Выявлено, что комплекс поли-ЭЦА – ПА термодинамически выгоднее комплекса ПММА – ПА.

5. Выявлено влияние нитрильной группы (CN), содержащейся в поли-ЭЦА, которая способствовала повышению энергии Гиббса в комплексе поли-ЭЦА и ПА.

6. Вычисленные величины энергии Гиббса с базисными наборами 6-31G (d) и 6-311++G (d,p) существенно не отличаются, следовательно в подобных расчетах адгезионного взаимодействия можно применять стандартный набор 6-31G (d), который также обеспечивает точность и сокращает время расчетов.

Литература

1. H.W. Coover, D.W. Dreifus, J.T. O'Connor, Cyanoacrylate adhesives, Handbook of adhesives: 3rd ed, Springer-Verlag New York Inc., New York, 1990, P. 463—477.
2. Аронович Д.А., О.Н. Кленович, З.С. Хамидулова, С.В. Балашов, Г.Р. Гараева, А.И. Вялов, Клей. Герметики. Технологии, **12**, 4, 2-8 (2019). DOI: 10.31044 / 1813-7008-2019-0-4-2-8.
3. K. F. Drain, J. Guthrie., C. L. Leung, F. R. Martin, M. S. Otterburn, The Journal of Adhesion, The Effect of Moisture on the Strength of Steel-Steel Cyanoacrylate Adhesive Bonds, **17**, 71-81 (1984).
4. Э.Р. Фарваева, О.Р. Ключников, Актуальные проблемы науки о полимерах, (Казань, Россия, Апрель 10-12, 2023), Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2023. С. 56. 5. O. R. Klyuchnikov, N.A. Khramov, Ya.O. Klyuchnikov, Polym. Sci. Ser. D, **17**, 365–368 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1134/S19954212247003822>.
6. Patent U.S. 4,560,723 (1985).
7. Patent U.S. 5,328,944 (1994).
8. V. Vijayalakshmi, J. N. Rupavani, N. Krishnamurti, Effect of anhydride addition to alkyl cyanoacrylate on its adhesive bond durability, Adhesion Sci. Technol., **6**, 7, 781-789 (1995).
9. Patent United States EP0137849A1 (1984).
10. D.A. Aronovich, L.B. Boinovich, Progress in Adhesion and Adhesives, **6**, 15, 651-708 (2021).
11. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016).
12. ГОСТ 14759-69. Клей. Метод определения прочности при сдвиге.
13. А. А. Балдинов, В. И. Анисимова, И. С. Родионов, Н. В. Улитин, Д. А. Шиян, И. А. Суворова, А. О. Софьян, К. А. Терещенко, И. А. Старостина, О. В. Стоянов, Вестник технологического университета, **27**, 7, 23-28 (2024). DOI: 10.5542/1998-7072_2024_27_7_23.
14. Pauline Bianchi, Jean-Christophe Monbaliu, Organic Chemistry Frontiers, **9**, 223-264 (2022). DOI: 10.1039/D1QO01415C.
15. Y.-P. Zhao, F.-C. Wang, M. Chi, Handbook of Adhesion Technology, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2018, P. 1578-1582.
16. P. Moritz, O. Höfft, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs, Journal of chemical physics and physical chemistry, **24**, Article e202300277 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.202300277/>
17. Z.Z. Denchev, V.S. Kabaivanov, J. Appl. Polym. Sci, Thermal behaviour and adhesive properties of some cyanoacrylate adhesives with increased heat resistance, **47**, 6, 1019-1026 (1993).

References

1. H.V. Coover, D.V. Dreyfus, J.T. O'Connor, Cyanoacrylate adhesives, Handbook of adhesives: 3rd ed., Springer-Verlag New York Inc., New York, 1990, pp. 463-477.
2. Aronovich D.A., O.N. Klenovich, Z.S. Khamidulova, S.V. Balashov, G.R. Garayeva, A.I. Vyalov, Glues. Sealants. Technology, **12**, 4, 2-8 (2019). DOI: 10.31044 / 1813-7008-2019-0-4-2-8.
3. K. F. Drain, J. Guthrie, K. L. Leung, F. R. Martin, M. S. Otterburn, Journal of Adhesion, Effect of moisture on the

- strength of cyanoacrylate adhesive bonds Steel-steel, **17**, pp. 71-81 (1984).
4. E.R. Farvayeva, O.R. Klyuchnikov, Actual problems of polymer science, (Kazan, Russia, April 10-12, 2023), Kazan National Research Technological University, Kazan, 2023. P. 56.
5. O. R. Klyuchnikov, N.A. Khramov, Ya. O. Klyuchnikov, Political Mathematical Journal, **17**, 365-368 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1134/S19954212247003822>
6. US Patent for 4,560,723 (1985).
7. US Patent for 5,328,944 (1994).
8. V. Vijayalakshmi, J. N. Rupavani, N. Krishnamurti, The effect of adding anhydride to alkyl cyanoacrylate on the strength of its adhesive compound, Science of adhesion. Technology, **6**, 7, 781-789 (1995).
9. US Patent EP0137849A1 (1984).
10. D.A. Aronovich, L.B. Boynovich, Progress in the field of adhesion and adhesive materials., **6**, 15, 651-708 (2021).
11. M. J. Frisch, G. V. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheesman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, H. Lee, M. Karikato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Yanesco, R. Gomperts, B. V. Ortiz, A. F. Izmailov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Yang, F. Dean, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakshevsky, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, V. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vraven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Haid, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. K. Burant, S. S. Iyengar, Tomasi, M. Koski, J. M. Millam, M. Klene, K. Adamo, R. Cammi, J. V. Ohtersky, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, Gaussian 16, editorial C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2016).
12. GOST 14759-69. Adhesives. A method for determining shear strength.
13. A. A. Baldinov, V. I. Anisimova, I. S. Rodionov, N. V. Ulitin, D. A. Shiyam, I. A. Suvorova, A. O. Sofyin, K. A. Tereshchenko, I. A. Starostina, O. V. Stoyanov, Bulletin of the Technological University, **27**, 7, 23-28 (2024). DOI: 10.5542/1998-7072_2024_27_7_23.
14. Pauline Bianchi, Jean-Christophe Montbaliou, "Frontiers of Organic Chemistry", **9**, 223-264 (2022). DOI: 10.1039/D1QO01415C.
15. Yu.-P. Zhao, F.-K. Wang, M. Chi, Handbook of Adhesion Technology, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2018, pp. 1578-1582.
16. P. Moritz, O. Hofft, L. Wegewitz, V. Maus-Friedrichs, Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, **24**, article e202300277 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.202300277/>
17. Z.Z. Denchev, V.S. Kabaivanov, J. Appl. Polym. Science, thermal characteristics and adhesive properties of some cyanoacrylate adhesives with increased heat resistance, **47**, 6, 1019-1026 (1993).

© **О. Р. Ключников** – д-р хим. наук, проф. каф. Технологии пластических масс (ТПМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; генеральный директор ООО Олепластика, Казань, Россия, olegknitu@yandex.ru; **Э. Р. Фарваева** – студент кафедры ТПМ, КНИТУ.

© **O. R. Klyuchnikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Plastic Technologies (PT) department, Kazan National Research Technological University (KNRTU); General Director of Oleplastica LLC, Kazan, Russia, olegknitu@yandex.ru; **E. R. Farvaeva** – Student of the PT department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 12.09.25.

Дата принятия рукописи в печать – 10.10.25.