

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 668.392.023.758.04

Л. Ганзюк, Т. Іванішена, Т. Сlepко, О. Ганзюк, В. Венгражановський
Технологічний університет Поділля, м. Хмельницький

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ТА РОЗРОБКА АДГЕЗИВНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ДРУГОРЯДНИХ ПОЛІЕСТЕРІВ ТА ПОЛІПЕПТИДІВ

© Ганзюк Л., Іванішена Т., Сlepко Т., Ганзюк О., Венгражановський В., 2002

Фізико-хімічно обгрунтовано та розроблено технологію застосування другорядних поліестерів та поліпептидів як адгезивів клеючих систем. Адгезивні системи застосовують для склеювання та закріплення целюлозних матеріалів на гідрофільних та гідрофобних поверхнях.

Physic-chemical is proved and the technology of application of secondary polyethers and polypeptidies as adgethies pasting of systems is developed. Adgething systems use for pasting and fastening of cellulose materials on hydrofilling and hydrofobing surfaces.

Клейові композиції, адгезивами в яких є поліестери або поліпептиди, мають високі якісні та технологічні показники з'єднаних як гідрофільних, так і гідрофобних матеріалів.

До цих клейових композицій належать поліефірні клеї на основі поліетилентерефталату та білкові клеї, в яких у більшості випадків адгезивом є казеїн (КА).

КА отримують з молока при дії на нього ферментів або сильних кислот. КА за хімічною будовою є фосфорпротеїдами. Молекулярна маса КА становить від 30000 до 400000. КА практично не розчинний у воді, розчиняється у водних розчинах солей та лугів. При підкисленні розчинів КА випадає в осад. Ізоелектрична точка КА дорівнює рН 4,6...4,7. До складу КА входять ряд амінокислот, (мас.%): аланін-3,2; гліцин-2,0; валін-7,2; лейцин-9,2; ізолейцин-6,1; пролін-10,0; фенілаланін-5,0; тіпрозин-6,3; трипроран-1,7; серин-6,3; треонін-6,3; метонін-2,8; лізин-8,2; аспаринова кислота-7,1; глютанінова кислота-22,4 та ін. Крім того, КА містить 1,0 % фосфору. Казеїн – важливий харчовий продукт і є головною складовою частиною сирів. Він використовується для виготовлення пластмас, фарби, штучного волокна та клеїв. Казеїнові клеї використовують для склеювання та закріплення целюлозних матеріалів на гідрофільних та гідрофобних матеріалах. Щорічно для цих потреб використовують близько 3 млн. т клейових систем, в яких адгезивом є КА. У зв'язку з тим, що КА є харчовим продуктом, який отримують з молока, виникає гостра потреба розробляти нові клейові системи, які б виключали застосування матеріалів, отриманих з харчових продуктів і, зокрема, КА для технічних потреб.

Відома велика кількість клейових композицій, в яких замість КА використовують різні природні та синтетичні адгезиви. Однак більшість з них дифіцитні, мають високу вартість та деякі (крохмаль, декстрини) одержують також з харчових продуктів, що обмежує їх застосування.

Аналіз хімічної будови різних другорядних високомолекулярних сполук показав, що близькі за хімічною будовою до КА є дріжджові клітини (ДЖК), які є дріжджами і застосовують у пивоварінні. Пресовані пивоварні дріжджі містять від 65 до 85 % води. Від 55 до 65 %, від загального об'єму припадає на воду, зв'язану всередині клітин, і тільки 10 – 30 % становить вільна вода, яка притягує поверхневими силами клітини гідратну воду.

Зауважимо, що хімічний склад ДЖК змінюється залежно від умов, в яких вони перебувають та фізіологічного стану клітини. Основними складовими компонентами ДЖК є (мас. %): азотисті (45...60), сахариди (15...37), жири (ліпіди 2...12), мінеральні речовини (6...12). Крім цих класів хімічних сполук, ДЖК містять порівняно у невеликій кількості різні біологічно важливі речовини, які каталізують процеси обміну – ферменти, окисно-відновні сполуки, вітаміни та інші. Ферментативним комплексом ДЖК, який каталізує спиртове бродіння, є зімаза, яка складається з 12 різних амінокислот [1]. Наведений хімічний склад ДЖК, підтверджує те, що вона близька до казеїну

Зазначимо, що після перебігу процесу бродіння залишається дріжджовий осад, який далі не використовують.

Нами проведені системні дослідження щодо застосування ДЖК як адгезивів водорозчинних клейових систем, а також можливості застосування як адгезиву поліестерів (поліетилентерефталату).

Використовували поліетилентерефталат, з якого виготовляють пляшки для зберігання та транспортування напоїв.

Проведені дослідження щодо визначення відповідності вимог, які ставляться до адгезивів, що застосовують для виготовлення клеїв, для склеювання різних целюлозомістких матеріалів (папір, картон, деревина, волокна) [2].

Створення клейових систем із комплексом заданих властивостей є складним завданням. Так, до цього часу відсутні достатньо чіткі теоретичні уявлення, які дозволяють обґрунтувати одержання нових полімерів із специфічними адгезивними властивостями.

Клей є багатокомпонентною фізико-хімічною системою. Зрозуміло, адгезив становить основу клею. Тому вибір адгезиву є першим та вирішальним кроком під час створення клею. При фізико-хімічному виборі адгезиву необхідно враховувати не тільки фізико-хімічну природу, але і кількість його системи, молекулярно-масове розподілення (ММР), полідисперсність та будову надмолекулярної структури полімеру, який є адгезивом. Як правило, використання адгезиву з вузьким ММР забезпечує стабільність фізико-механічних властивостей клею. З метою поліпшення властивостей клейової системи до її складу вводять: наповнювач, стабілізатор, пластифікатор, загушувач та інші компоненти спеціального призначення.

Створюючи клейову композицію, необхідно чітко уявляти, як ці компоненти будуть впливати на фізико-механічні властивості клею та з'єднань, які хімічні процеси можуть відбуватися між адгезивом і іншими компонентами клею.

У деяких випадках клею необхідно надати специфічні властивості: біостійкості, електропровідності, негорючості та інше. Цього досягається введенням у клейову композицію додаткових компонентів з певними фізико-хімічними властивостями. Під час розробки клейових систем з певними властивостями особливе значення набувають питання прогнозування властивостей клейових з'єднань у конкретних умовах експлуатації, визначення терміну їх експлуатації та ін.

Для цього вимагається ретельне вивчення впливу різних фізико-хімічних чинників на зміну властивостей клейових з'єднань в часі, при різних умовах експлуатації та встановлення механізму старіння клейових з'єднань, що дає змогу передбачати і запобігати його.

Створюючи клей, не можна забувати про енергоємність технологічних процесів, а також його економічну ефективність.

Для створення математичних, фізичних моделей клейової системи та оптимізації технології склеювання виникає необхідність застосування математичних методів планування експерименту та використання ЕОМ.

Враховуючи згадане вище, нами проведені системні дослідження щодо створення клейових композицій з певними властивостями для склеювання гідрофільних та гідрофобних матеріалів.

Відомо, що в основі всіх способів утворення полімерного покриття (адгезивної плівки) на матеріалах, які з'єднуються, лежить фізико-хімічний процес змочування субстрату клеєм та адгезія до матеріалу, який склеюється.

Знайдено, що термодинамічні характеристики змочування та адгезивна взаємодія залежать від хімічної будови адгезиву і посилюється відносно гідрофільних матеріалів у ряду: поліпептиди > поліестери > вінілові полімери > похідні лігніну > полісахариди (табл. 1).

Таблиця 1

Деякі термодинамічні характеристики змочування та адгезивної взаємодії адгезивів, що містять -ОН, -COOH, -COOR, -NH₂, -SO₃H, -SO₃Me групи до гідрофільних (целюлоза) та гідрофобних (поліетилентерефталат, скло) матеріалів

Назва адгезиву	Хімічна будова	σ , мНм водного розчину	Крайовий кут, θ град.	Термодинамічна робота адгезії, дин м ² ·10
Поліпептиди: Казеїн продукти метаболізму ДЖК	[-R-CONH-R'-] _n	52 – 54	30 – 55	72 – 75
	[-R'-CONH-R''-] _n	55 – 60	35 – 60	80 – 90
Поліестери: поліетилентерефталат	[-R-OCO-R'-] _n	60 – 65	-	-
Полісахариди: Крохмал Декстрин КМЦ	[-C ₁₂ H ₂₂ O ₆ -] _n	72 – 75	40 – 65	-
	[-C ₁₂ H ₂₂ O ₆ -] _n	70 – 72	45 – 60	-
	[-C ₆ H ₂₂ ONa-] _n	60 – 65	35 – 45	75 – 90
Вінілові полімери: ПВС	[-CH ₂ -CH-OH-] _n	65 – 70	55 – 70	75 – 80
Похідні лігніна: лігносульфоніт	[-SO ₃ Me-] _n	55 – 60	45 – 60	80 – 90

Проведені системні дослідження фізико-хімічних, колоїдних, структурно-механічних властивостей клейових систем на основі поліестерних, поліпептидних, полісахаридних адгезивів та їх сумішей дозволили сформулювати критерії якісної та кількісної оцінки ефективності їх дії (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-хімічні, колоїдні та структурно-механічні критерії оцінки ефективності клейових систем.

Назва адгезиву	Робота адсорбції Дж/моль		Адгезійна здатність, кГс	Пластичність адгезійної плівки
	ГФЛ	ГФБ		
Поліетилентерефталат	75,7	76,8	2,70	Еластична
Продукти метаболізму ДЖК	72,4	72,8	2,65	Крихка
КМЦ	75,7	76,9	1,95	Крихка
Казеїн	71,8	72,1	2,21	Крихка
ЛСТ-Na	70,6	70,1	1,27	Крихка

Для критеріїв: Y_1 -адгезія; Y_2 -поверхневий натяг; Y_3 -в'язкісно-реологічні властивості клейових систем та природи клейового матеріалу одержані рівняння регресії виду:

$$\Phi(x) = V_0 + V_1X_1 + V_2X_2 + V_3X_3 + V_{12}X_{12} + V_{13}X_{13} + V_{23}X_{23} + V_1X_1^2 + V_2X_2^2 + V_3X_3^2, \quad (1)$$

де X_1 – вплив хімічної природи на концентрації адгезиву, X_2 – ТВВ клейової системи, X_3 – технологічні параметри склеювання.

Перевірка адекватності моделей (1) за критерієм Фішера зіставленням дисперсій адекватності і відтворення показали, що моделі в більшості випадків адекватні. Оптимізацію клейових композицій проводили за програмою DIAGY-30. Одержані кількісні складові для розроблених клейових систем наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Оптимальний склад клейових композицій(г/л)

Назва адгезиву	Кількість адгезиву	Кількість ТВВ	Розчинник
Продукти метаболізму ДЖК	200-250	0,2-0,25	НОН
Поліестер(ПЕТФ)	100-150	0,1-0,15	НОН(pH>7,0)
Похідні лігніну	200-250	0,2-0,25	НОН
КМЦ	40-60	0,04-0,06	НОН

Якісні та технологічні показники клейових композицій

Назва адгезиву	Час формування адгезивної плівки	Життєздатність клею, місяці	Час схоплення, хв	Адгезія(гідрофільні целюлозомісткі матеріали),кГс
Продукти метаболізму ДЖК	15-20	4,5-5,0	20-25	2,70-2,80
Поліестери(ПЕТФ)	15-20	-	15-20	2,90-3,00
Казеїн	15-20	4,0-4,5	20-25	2,50-2,60

Деякі якісні та технологічні показники розроблених клейових систем при оптимальних їх складах, а також деяких відомих технічних рішеннях наведені у табл.4.

I. Satava I., Heavacek F. Pivovarne Kvasnice // SNTL-Praha, 1974. – С.4 2. Милицькова Е.А., Потапов И.И. Переработка отходов пластмасс. – М., 1997. – 159 с.

УДК 541.64:543.266

І.М. Смоленський

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
кафедра екології

**ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОФУГАТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОДАТКІВ
ВІД ЇХ МОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ**

© Смоленський І.М., 2002

Під час введення у молекулу арил(оксамідних і бензотриазольних) додатків функціональних груп, споріднених з полімерною матрицею, достатній їх термостабільності (до 573 К при R>70 %) та молекулярній масі (M≥300) практично досягається низька фугативна леткість і підвищена міграційна стійкість додатка, які особливо йому необхідні у процесах переробки та експлуатації полімерів.

When functional groups similar to the polymer matrix with their sufficient thermostability (up to 573 K at R>70 %) and molecular mass (M≥300) were introduced into the molecule of aril(oxamid and benzotriazol) additions, the addition's low fugativity and increased migration resistance were achieved. They are especially necessary for polymers recycling and application.

У області розроблення сучасних екологічних технологій кінетично контрольованого синтезу ефективних для полімерів додатків поліфункціональної дії, способів очищення та методів аналізу їх якості, підвищення термостійкості та сумісності з компонентами