

УДК 665.9:668.305

Ю.Я. Мельник, Ю.В. Клим, О.В. Дерев'янка, В.Й. Скорохода  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ВПЛИВ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ДОДАТКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КЛЕЇВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

© Мельник Ю.Я., Клим Ю.В., Дерев'янка О.В., Скорохода В.Й., 2013

Подано результати експериментальних досліджень впливу низькомолекулярних додатків на технологічні властивості та морозостійкість клейових композицій на основі полівінілового спирту.

**Ключові слова:** полівініловий спирт, фосфатна кислота, пластифікація, морозостійкість.

The results of the impact experimental studies of low molecular applications on the technological properties and frost-resistance compositions based on polyvinyl alcohol are reflected.

**Key words:** polyvinyl alcohol, phosphate acid, plasticization, frost-resistance.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Одним з важливих напрямів застосування полівінілового спирту (ПВС) є створення на його основі водорозчинних клейових композицій. Використання водорозчинних клеїв на відміну від клеїв на органічній основі сприяє вирішенню проблем захисту довкілля і покращенню санітарно-гігієнічних умов праці, оскільки відпадає потреба у здійсненні таких виробничих заходів як вентиляція приміщень та рекуперація органічного розчинника. Ще одним важливим чинником на користь використання ПВС як основи полімерних водних клеїв є те, що він не має запаху і фізіологічно не шкідливий. Однак такі композиції часто поступаються клеям на органічних розчинниках, зокрема, з погляду забезпечення надійного з'єднання різноманітних матеріалів, а також за деякими технологічними та експлуатаційними характеристиками. Тому пошук нових складників для забезпечення надійного з'єднання різноманітних поверхонь і підвищення експлуатаційних характеристик клеїв на водній основі є актуальною проблемою сьогодення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** ПВС отримують із полівінілацетату лужним або кислотним омиленням. Ступінь розчинення ПВС у воді вирізняється вмістом ацетатних груп: чим

ацетатних груп менше, тим легше він розчиняється у воді. Макромолекули ПВС вирізняються сильною полярністю, внаслідок чого плівки полімеру мають добру адгезію до різних підкладок. Когезійна міцність плівки ПВС достатньо висока і становить 60–120 МПа [1]. Наведені вище властивості ПВС зумовлюють його використання для виготовлення водорозчинних клеїв, які часто використовуються для заміни природних клеїв у різноманітних галузях народного господарства, зокрема під час виготовлення тари і упаковки, у поліграфії, будівництві тощо, причому у разі збільшення вмісту ацетатних груп до 20 % підвищуються його адгезійні властивості [2].

Для одержання клейових водорозчинних композицій зазвичай використовують ПВС зі ступенем гідролізу ацетатних груп від 85 до 100 %. Властивості таких клеїв значною мірою визначаються вмістом ацетатних груп у макромолекулах ПВС. Клеї на основі ПВС екологічно безпечні і характеризуються стабільною в'язкістю. Морозостійкість клейового шва з ПВС після висихання доволі висока (до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), однак морозостійкість власне водних клеїв є недостатньою [3, 4], після заморожування вони часто втрачають текучість і склеювальну здатність, що створює значні проблеми під час їх транспортування та зберігання, особливо у зимовий період. Ці недоліки, поряд з такими технологічними властивостями як невеликий час життєздатності та липкості [5], істотно обмежують можливості використання клеїв.

Одним із шляхів усунення цих недоліків є введення в композиції на основі водних розчинів ПВС спеціальних модифікувальних додатків, зокрема пластифікаторів, а також електролітів [3, 4]. Окрім цього, для покращення характеристик і здешевлення до складу клеєвих композицій на основі ПВС додають загущувачі, наповнювачі, консерванти, прискорювачі налипання, добавки, які перешкоджають гелеутворенню тощо [6].

**Мета роботи.** Дослідити вплив кількості низькомолекулярних модифікувальних додатків і режимів кріообробки на властивості клеєвих композицій ПВС для підвищення їх технологічності і морозостійкості.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Базовими клейовими складами були дієва на виробництві клейова композиція на основі ПВС марки ВР-24 фірми “Chang Chun Petrochemical Co.” зі ступенем гідролізу 86–89 % та ММ 120·10<sup>3</sup>. Концентрація ПВС в композиціях становила 16 % мас. Як модифікатор використовували фосфатну кислоту кваліфікації “х.ч” згідно з ГОСТ 6552. Концентрація модифікатора у композиціях становила 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % мас.

Розчини ПВС у воді готували у реакторі з підігрівом, оснащеного мішалкою, за температури 75–80 °С. До отриманого розчину додавали інші добавки, а також модифікатор – водний розчин фосфатної кислоти. Після додавання кислоти спостерігали істотне зменшення піноутворення композиції порівняно з промисловою. Отриману композицію переливали в посудину для подальших досліджень.

Вивчали вплив кількості пластифікатора (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) і режимів кріообробки на в'язкість клею і адгезійну міцність клейового з'єднання за методиками, які детально описано у роботі [6]. В'язкість вимірювали на віскозиметрі Брукфільда типу “DV-I” (шпindel № 7, швидкість 100 об./хв) за температури 20 °С. Кріообробку (заморожування) зразків за різних температур здійснювали в апараті для кліматичних випробувань “Kimuga” типу КТ70068. Адгезію оцінювали за границею міцності у разі зсуву для склеєних стандартних дерев'яних пластин з використанням універсальної випробувальної машини “Kimuga” типу RT-601U за швидкості деформування склеєного зразка 25 мм/хв. Границю міцності клейового з'єднання у разі зсуву  $t_{зсв}$  (в кгс/см<sup>2</sup>) обчислювали за формулою:

$$t_{зсв} = \frac{P}{F},$$

де  $P$  – руйнівне навантаження, кгс;  $F$  – площа склеювання, см<sup>2</sup>.

Для однієї з концентрацій пластифікатора вивчили вплив температури кріообробки (рис. 1) і кількості циклів “заморожування – розморожування” на в'язкість композицій (рис. 2). Дослідженнями встановлено, що в'язкість композицій після кріообробки зростає з кожним наступним циклом “заморожування – розморожування”. Незважаючи на кількість циклів кріообробки композиції з фосфатною кислотою усе ж мають добру технологічність і адгезію. Усі досліджувані композиції витримують 5 циклів “заморожування – розморожування”, що свідчить про позитивний вплив

фосфатної кислоти на морозостійкість клеїв. Показано також, що зі зниженням температури кріообробки в'язкість пластифікованої композиції зростає, але не так стрімко, як у разі композицій, що не містять фосфатної кислоти.

Максимально різке зниження в'язкості спостерігається вже під час додавання 0,5 % мас. модифікатора. Після заморожування досліджуваних композицій їх в'язкість помітно зростає, однак висока технологічність зберігається. У зміні в'язкості клейових композицій після заморожування до  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 2 год спостерігається подібна закономірність – зниження в'язкості, із зростанням вмісту фосфатної кислоти.

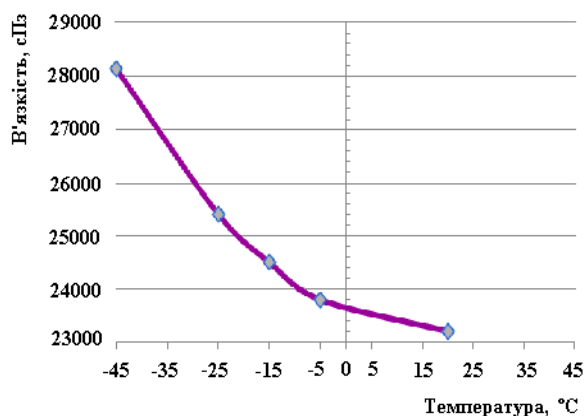


Рис. 1. Залежність в'язкості композиції від температури кріообробки:  
Концентрація ПВС у композиції 16 % мас.;  
Вміст пластифікатора  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,0$  % мас.  
Тривалість кожного заморожування: 2 год

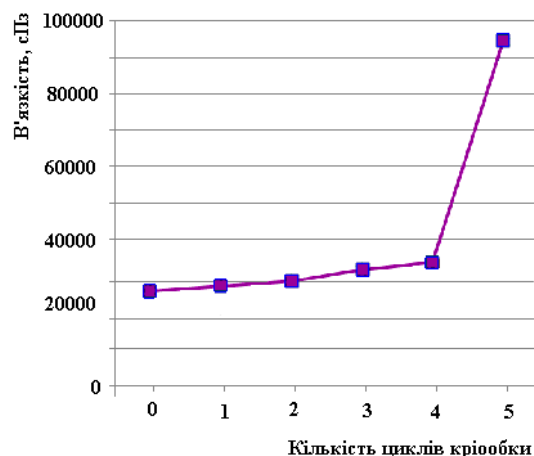


Рис. 2. Залежність в'язкості композиції від кількості циклів заморожування:  
Концентрація ПВС у композиції 16 % мас.;  
Вміст пластифікатора  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,5$  % мас.  
Температура:  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; тривалість кожного заморожування 2 год, кількість циклів – 5

Дослідженнями встановлено, що зі збільшенням концентрації фосфатної кислоти в'язкість клейової композиції знижується (рис. 3). Також виявлено, що досліджувані клеєві композиції характеризуються високою адгезійною міцністю (до і після заморожування) (рис. 4). Причому адгезія клеєвих композицій на основі ПВС практично не залежить від кількості фосфатної кислоти в них.

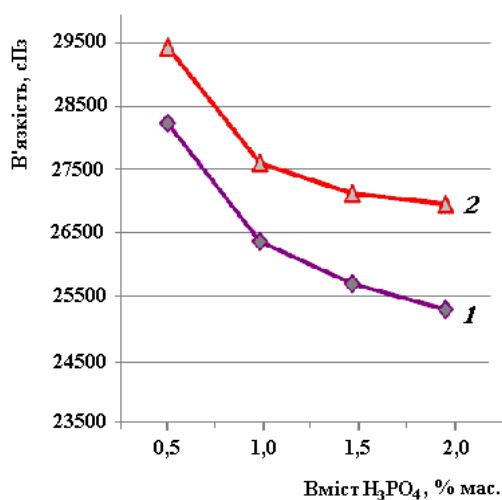


Рис. 3. Залежність в'язкості композицій від вмісту пластифікатора ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  
Концентрація ПВС у композиції 16 % мас.;  
1 - композиції без кріообробки; 2 - композиції після кріообробки

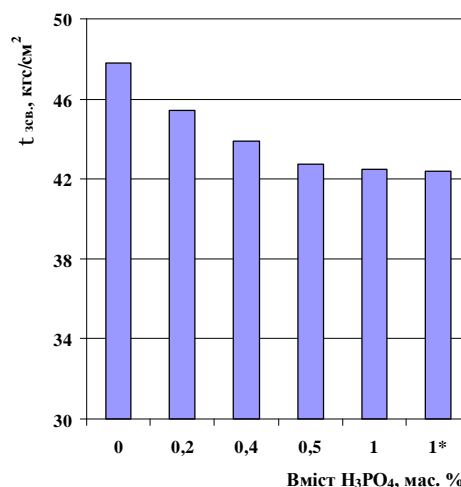


Рис. 4. Залежність адгезійної міцності клеєвих композицій від вмісту пластифікатора ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  
Концентрація ПВС у композиції 16 % мас.;  
1\* - композиція після кріообробки

**Висновок.** На підставі проведених досліджень обґрунтовано вибір фосфатної кислоти як модифікувального і пластифікувального агента, який зменшує піноутворення, покращує морозостійкість клейових композицій, не погіршуючи їхніх адгезійних властивостей.

1. Одуха М.А., Юценко О.А. Пошук нових матеріалів для склеювання пакування / Технологія і техніка друкарства. – 2005. – № 2 (8). – С. 98–100. 2. Зубов П.И., Сухаркева Л.А Структура и свойства полимерных покрытий. – М.: Химия, 1982. – 256 с. 3. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. – Л.: Химия, 1983. – 176 с. 4. Фрейдин А. С. Полимерные водные клеи. – М.: Химия. – 1985. – 144 с. 5. Григоренко А., Мишуков Д., Авраменко В. Полимерные водорастворимые клеи // Упаковка. – 2003. – № 5. – С. 18–20. 6. Справочник по клеям / Айрапетян Л.Х. и др. – Л.: Химия, 1980. – 304 с.