

УДК 668.392.023.758.04

Л.Ганзюк, Т.Іванішена, Т.Слепко, 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., Слепко Т., Ганзюк О., Венгражановський В., 2002

**Фізико-хімічно обгрунтована та розроблена технологія застосування другорядних поліестерів та поліпептидів як адгезивів клейових 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 поліетилен-терефталату та білкові клеї, в яких здебільшого адгезивом є казеїн(КА).

КА отримують з молока при дії на нього ферментів або сильних кислот. КА за хімічною будовою являють собою фосфорпротеїд. Молекулярна маса КА становить від 30000 до 400000. КА практично нерозчинний 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 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 дефіцитні, 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 близькими за хімічною будовою до КА є дріжджові клітини (ДЖК), які являють собою дріжджі 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 в невеликій кількості різні біологічно важливі речовини, які каталізують процеси обміну – ферменти, окисно-відновні сполуки, вітаміни тощо.

Ферментативним комплексом ДЖК, який каталізує спиртове бродіння, є зимаза, яка складається з 12 різних амінокислот [1]. Наведений хімічний склад ДЖК підтверджує те, що вона близька до казеїну.

Зазначимо, що після бродіння залишається дріжджовий осад, який далі не використовується.

Нами виконані системні дослідження 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.

Дослідження з визначення відповідності вимог, які ставляться до адгезивів, що застосовують для виготовлення клеїв, для склеювання різних целюлозомістких матеріалів (папір, картон, деревена, волокна)[2].

Створення клейових систем із комплексом заданих властивостей – завдання дуже складне з ряду причин. Так, досі відсутні достатньо чіткі теоретичні уявлення, які дають змогу обгрунтувати одержання нових полімерів із специфічними адгезивними властивостями.

Клей є багатокомпонентною фізико-хімічною системою. Зрозуміло, що адгезив є основою клею. Тому вибір адгезиву є першим та вирішальним кроком при створенні клею. При фізико-хімічному виборі адгезиву необхідно враховувати не тільки фізико-хімічну природу, але і кількість його у системі, 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. Для поліпшення властивостей клейової системи до її складу вводять: наповнювач, стабілізатор, пластифікатор, загущувач та інші компоненти спеціального призначення.

При створенні клейової композиції 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.

Іноді клею необхідно надати специфічних властивостей: біостійкості, електропровідності, негорючості тощо. Це досягається введенням в клейову композицію додаткових компонентів з певними фізико-хімічними властивостями. При розробці клейових систем з певними властивостями особливого значення набувають питання прогнозування властивостей клейових з'єднань в конкретних умовах експлуатації, визначення терміну їх експлуатації тощо.

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

При створенні клею не можна забувати про енергомісткість 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 вищезгадане, нами виконані системні дослідження 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.

Досліджено, що термодинамічні характеристики змочування та адгезивна взаємодія залежать від хімічної будови адгезиву і посилюються щодо до гідрофільних матеріалів в 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, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Me групи до гідрофільних (целюлоза) та гідрофобних (поліетилентерефталат, скло) матеріалів

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

Виконані системні дослідження фізико-хімічних, колоїдних, структурно-механічних властивостей клейових систем на основі поліестерних, поліпептидних, полісахаридних адгезивів та їх сумішей дали змогу 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:

$$\Phi(x) = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_{12} X_{12} + B_{13} X_{13} + B_{23} X_{23} + B_1 X_1^2 + B_2 X_2^2 + B_3 X_3^2 \quad (1)$$

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 порівнянням дисперсій адекватності і відтворення показали, що моделі здебільшого адекватні. Оптимізували клейові композиції 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

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

Таблиця 4

**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