

**МОДИФІКОВАНІ КЛЕЙОВІ КОМПОЗИЦІЇ
НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ**

Досліджено модифікацію композицій полівінілового спирту (ПВС) низькомолекулярними (монтморилоніт, властоніт, фосфатна кислота) і високомолекулярними (крохмаль) додатками та встановлено їхній вплив на властивості водорозчинних клейових композицій. Розроблено високотехнологічні наповнені композиції на основі ПВС, які відзначаються покращеними експлуатаційними характеристиками, зокрема морозостійкістю. Вони витримують щонайменше 4 цикли "заморожування – розморожування" до температури $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ без істотної зміни в'язкості, що свідчить про позитивний пластифікувальний вплив фосфатної кислоти на морозостійкість клейових водовмісних композицій ПВС. Встановлено, що додавання до композицій модифікованого водорозчинного крохмалю дає змогу регулювати технологічні характеристики клеїв, зменшуючи при цьому вміст ПВС у них без погіршення адгезивних властивостей. Введення у композиції невеликих кількостей спеціальних мінеральних (нано)наповнювачів призводить до підвищення їх адгезивних властивостей без істотної зміни технологічності. Найефективнішими виявилися низьконаповнені мінеральними речовинами композиції у кількості 1 мас.%. Подальше підвищення вмісту монтморилоніту і властоніту до 5 % мас. погіршує склеювальну здатність композицій.

Ключові слова: мінеральні наповнювачі; монтморилоніт; крохмаль; адгезія; морозостійкість.

Вступ. Сучасні виробничі процеси, зокрема у деревообробній, паперовій будівельній та хімічній галузях промисловості, характеризуються інтенсивним застосуванням полімерних клейових матеріалів. Використання водорозчинних клеїв як природного, так і синтетичного походження, 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 рекуперация органічного розчинника. Однак водорозчинні композиції поступаються клеям на органічній основі за деякими технологічними та експлуатаційними характеристиками (Freudin, 1985; Pakharenko, Pakharenko & Yakovleva, 2012).

Перевагою синтетичних водорозчинних клеїв, порівняно з природними (на основі крохмалю, його похідних та ін.), є підвищена біологічна стійкість. Серед синтетичних водорозчинних полімерів особливої уваги заслуговує полівініловий спирт (ПВС), оскільки композиції на його основі екологічно безпечні, відзначаються високими адгезійними властивостями, а плівки – високою когезійною і механічною міцністю (Rozenberg, 1983; Satoh, 2014). Також важливим чинником на користь використання ПВС як основи полімерних водних клеїв є те, що він фізіологічно не шкідливий, а матеріали на його основі не мають запаху.

Для надання клейовим композиціям на основі полівінілового спирту спеціальних властивостей до їх складу вводять різноманітні наповнювачі: дисперсні і волокнисті, органічної і мінерального природи і т. ін. (Jonjankiat, Wittaya & Sridach, 2011; Pius et al., 2014). Однак водним композиціям ПВС притаманні певні недоліки, серед яких – сильне піноутворення під час розчинення ПВС, що потребує введення спеціальних піногасників, низька морозостійкість клею і невисока водостійкість клейового шва (Pakharenko, Pakharenko & Yakovleva, 2012). Морозостійкість клейового шва після

висихання досить висока (до $-0\text{ }^{\circ}\text{C}$), однак самих водних клеїв є недостатньою (Pakharenko, Pakharenko & Yakovleva, 2012; Rozenberg, 1983). Після заморожування вони часто втрачають текучість і склеювальну здатність, що спричинює труднощі під час їх транспортування і зберігання, особливо у зимовий період. Ці недоліки, поряд з такими технологічними властивостями як невеликий час життєздатності та липкості, істотно обмежують використання таких клеїв.

Тому пошук нових модифікувальних додатків для забезпечення надійного з'єднання різноманітних поверхонь, підвищення водо- і морозостійкості клейових композицій на основі водних розчинів ПВС, а також здешевлення внаслідок введення різноманітних наповнювачів є актуальним завданням хімічної технології полімерних і композиційних матеріалів.

Мета дослідження – здійснити модифікацію водорозчинних клейових композицій полівінілового спирту додатками різної природи і форми та встановити їх вплив на технологічні та експлуатаційні властивості клеїв.

Матеріали та методика дослідження. Як основу для водорозчинних клейових композицій вибрано полівініловий спирт марки SelvolTM PVA 540 фірми "Sekisui" (Японія) із високим вмістом ацетатних груп (ступінь гідролізу 87...89 %) і молекулярною масою $150\cdot 10^3$. Водні розчини його відзначаються високими адгезійними та когезійними властивостями, стабільністю під час зберігання за плюсових температур без утворення гелю. Клеї та плівки на основі таких композицій характеризуються широким спектром експлуатаційних властивостей, які можна регулювати залежно від призначення.

Як модифікувальні додатки використано фосфатну кислоту H_3PO_4 кваліфікації "х. ч." (ГОСТ 6552), крохмаль, монтморилоніт і властоніт. Фосфатну кислоту використовували для покращення технологічності композицій, крохмаль – для здешевлення і модифікації ад-

Цитування за ДСТУ: Мельник Ю. Я. Модифіковані клейові композиції на основі полівінілового спирту / Ю. Я. Мельник, Ю. В. Клим, А. М. Шибанова, Н. Б. Семенюк, Т. В. Скорохода // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – Вип. 27(3). – С. 154–157

Citation APA: Melnyk, Yu. Ya., Klym, Yu. V., Shybanova, A. M., Semenyuk, N. B., & Skorokhoda, T. V. (2017). Modified Adhesive Compositions Based on Polyvinyl Alcohol. *Scientific Bulletin of UNFU*, 27(3), 154–157. Retrieved from: <http://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/278>

гезійних властивостей, а мінеральні наповнювачі – для покращення експлуатаційних характеристик клеїв.

Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$ – рослинний високомолекулярний полісахарид, білий аморфний гігроскопічний порошок. Характерні функційні естерні і гідроксильні групи, завдяки полярності і здатності до утворення водневих зв'язків, надають високу адгезію клейовим композиціям до високоенергетичних поверхонь, зокрема до деревини. Невисока ціна завдяки природному походженню і поновлюваності роблять композиції на основі сумішей ПВС і крохмалю комерційно привабливими (Sridach, Jonjankiat & Wittaya, 2013). Для досліджень використовували водорозчинний модифікований картопляний крохмаль марки Emscol AC F фірми "Emsland Group®" (Німеччина) у вигляді пластівців з насипною густиною 300 кг/м^3 і вмістом води 8 %.

Монтморилоніт $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$ – напівкристалічний гідратований глинистий шаруватий алюмосилікат. Застосовують як активний наповнювач композиційних матеріалів, зокрема на основі ПВС (Sapalidis, Katsaros & Kanellopoulos, 2011; Ali et al., 2013). Для досліджень використовували нанопорошок марки CG фірми "Fluka" (Німеччина).

Воластоніт $(CaSiO_3)$ – природна сполука кальцію силікату, білий мінерал із голчастою формою кристалів. Наповнені воластонітом полімерні композиції характеризуються підвищеною міцністю під час згинання та розтягування, а також високою атмосферо- і водостійкістю. Для досліджень використовували воластоніт марки P-4 фірми "Interpace" (США) з густиною 2900 кг/м^3 .

Розчини ПВС у воді готували у реакторі з мішалкою за температури $75 \dots 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Під час додавання до композицій фосфатної кислоти спостерігали істотне зменшення піноутворення під час їхнього приготування. Тверді модифікувальні добавки вводили до попередньо приготованих водних розчинів ПВС за допомогою гомогенізатора MPW-302.

В'язкість композицій вимірювали на віскозиметрі Брукфільда типу "DV-I" (шпindel № 7, швидкість 100 об./хв.) за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Кріооброблення (заморожування) зразків за різних температур здійснювали в апараті для кліматичних випробувань "Kimura" KT70068. Адгезію оцінювали за межею міцності під час зсуву склеєних внапуск дерев'яних пластин розміром $60 \times 20 \times 4 \text{ мм}$, виготовлених із легких порід хвойних дерев густиною $420 \dots 440 \text{ кг/м}^3$. Маса клейової композиції, яку наносили на дерев'яний зразок, становила $0,05 \text{ г}$. Склеєні зразки витримували під навантаженням $0,1 \text{ кг}$ протягом не менше 12 год. Випробування здійснювали з використанням розривної машини P-0,5 за швидкості деформування склеєного зразка 10 мм/хв. Відстань між захватами розривної машини становила 55 мм . Для випробування використовували не менше 5 зразків кожної рецептури. Границю міцності клейового з'єднання під час зсуву τ обчислювали за формулою

$$\tau = P / F,$$

де: P – руйнівне навантаження, Н; F – площа склеювання ($F = 100 \text{ мм}^2$).

Текучість (розтікання) композицій визначали таким способом. За допомогою дозатора наносили $0,15 \text{ г}$ ком-

позиції в центр скляної пластинки. Після цього скло з композицією встановлювали на міліметровий папір і наважку накривали покривною скляною пластинкою розміром $60 \times 90 \times 1,2 \text{ мм}$, масою $20^{\pm 0,5} \text{ г}$ і орієнтували її так, щоб під час опускання на нижню пластинку їх краї сумішалися. Вмикали секундомір і спостерігали за розтіканням композиції. Через 30 с вимірювали діаметр композиції, яка розтеклася (у кількох напрямках), з точністю до $0,5 \text{ мм}$, обчислювали середнє значення, яке і приймали за її текучість (показник розтікання).

Метод визначення часу схоплювання клейових композицій полягає в оцінюванні міцності склеювання матеріалів за характером руйнування клейового з'єднання. З палітурного картону щільністю $1,15^{\pm 0,1} \text{ г/м}^2$ вирізали дві смужки розміром $10 \times 50 \text{ мм}$. На кінець однієї із смужок наносили шар клейової композиції. Надлишок знімали раклею (товщина шару клею на поверхні картону приблизно $0,1 \text{ мм}$). На смужку картону з клейовою композицією накладали іншу смужку картону (без клею) внапуск, точно суміщаючи краї. На місце склеювання смужок накладали скляні пластинки масою 2 г і вмикали секундомір. Через 120 с знімали пластинку і склеєні смужки картону розривали вручну. Кожні 10 с оцінювали характер руйнування і коли спостерігався розрив по картону, то фіксували час схоплювання (від накладання смужок одна на другу до їх розриву).

Результати дослідження. Як пластифікатор і додаток, що покращує морозостійкість, використовували фосфатну кислоту. Досліджували вплив кількості H_3PO_4 і режимів кріооброблення на реологічні властивості водорозчинних клейових композицій на основі ПВС.

Результати дослідження свідчать (рис. 1), що підвищення вмісту нанопорошку монтморилоніту і воластоніту до 5% мас. дещо знижує склеювальну здатність композицій. Для кріооброблених композицій характерна більша в'язкість порівняно з не замороженими. Отже, введення до складу композиції на основі водних розчинів ПВС фосфатної кислоти значно знижує їх динамічну в'язкість. Це свідчить про її пластифікувальну дію на ці клейові композиції.

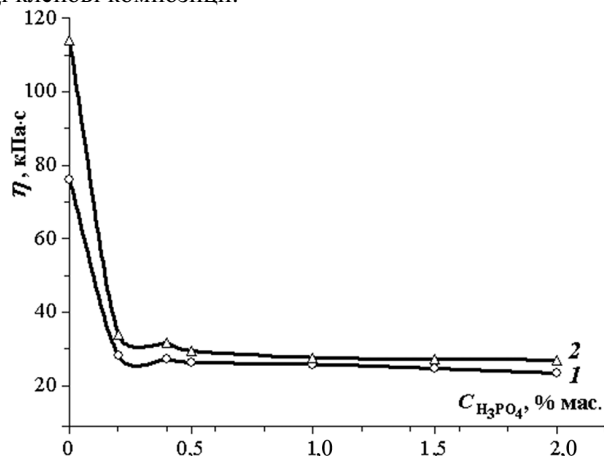


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості (η) водних композицій на основі ПВС від вмісту фосфатної кислоти ($C_{H_3PO_4}$): $C_{PVC} = 13,5 \%$ мас.; 1 – без кріооброблення; 2 – кріооброблені; режим кріооброблення: $-25 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 год

Важливим з погляду можливості зберігання і транспортування в різні пори року було дослідити вплив температури кріооброблення і кількості циклів "заморо-

жування – розморожування" на реологічні властивості модифікованих композицій на основі водних розчинів ПВС (рис. 2).

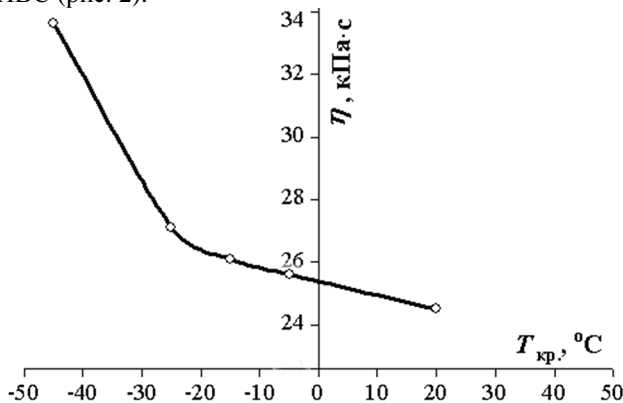


Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості (η) водних композицій на основі ПВС від температури криоброблення ($T_{кр}$): $C_{ПВС} = 13,5\%$ мас.; $C_{H_3PO_4} = 1,5\%$ мас.; тривалість криоброблення 2 год

Встановлено, що зі зниженням температури криоброблення в'язкість композицій, що містять фосфатну кислоту, зростає, але не так стрімко як у випадку композицій, що не містять пластифікатора. Навіть за температури $-45\text{ }^\circ\text{C}$ в'язкість є нижчою, ніж у композиції такого ж складу, але без пластифікатора і яка не піддавалась криобробленню.

Треба зауважити, що в'язкість композицій після криоброблення зростає з кожним наступним циклом "заморожування – розморожування" (рис. 3).

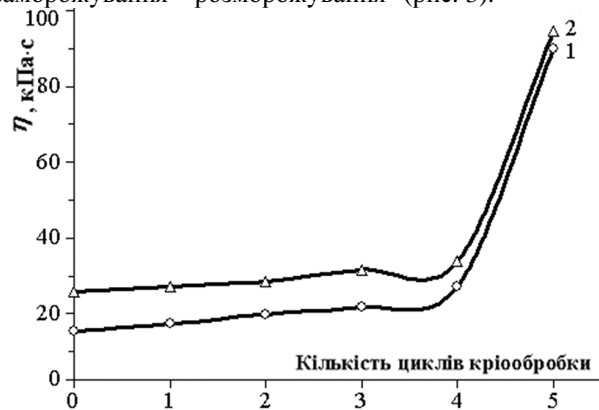


Рис. 3. Залежність динамічної в'язкості (η) водних композицій на основі ПВС від кількості циклів криоброблення. $C_{ПВС}$, % мас.: 1 – 8,0; 2 – 13,5; $C_{H_3PO_4} = 1,5\%$ мас.; режим криоброблення: $-25\text{ }^\circ\text{C}$, 2 год

Результати дослідження свідчать, що всі досліджувані композиції витримують 4 цикли "заморожування – розморожування" без істотної зміни в'язкості, що свідчить про позитивний пластифікувальний вплив фосфатної кислоти на морозостійкість клейових водовмісних композицій ПВС.

Табл. Властивості водних клейових композицій на основі ПВС

№ з/п	Склад композиції*, % мас.			η , кПа·с	Текучість, мм		Час схоплювання, с	τ МПа
	ПВС	H_3PO_4	Наповнювач		15 °С	30 °С		
1	13,5	0	0	47	26,5	27,0	160	11,0
2	13,5	0,2	0	40	26,0	28,5	150	13,0
3	13,5	0,4	0	38	25,5	29,5	140	13,2
4	13,5	0	1 (воластоніт)	45	24,5	28,0	150	14,2
5	13,5	0	5 (воластоніт)	50	24,0	27,0	130	13,0
6	13,5	0	1 (монтморилоніт)	46	27,0	30,0	130	15,5
7	13,5	0	5 (монтморилоніт)	47	26,0	29,0	120	14,5
8	13,1	0	0,7 (крохмаль)	70	21,0	22,0	150	15,7
9	12,8	0,4	0,7 (крохмаль)	69	23,0	25,0	130	14,6
10	10,4	0,4	0,7 (крохмаль)	15	27,5	29,5	150	13,5

Примітка: * решту (до 100 % мас.) – вода; η – динамічна в'язкість; τ – границя міцності під час зсуву

З метою покращення технологічних властивостей (в'язкість, текучість і час схоплювання) композиції ПВС модифікували різної природи мінеральними наповнювачами та модифікованим водорозчинним крохмалем. Отримані результати зведено в таблиці.

Дослідженнями встановлено, що фосфатна кислота позитивно впливає також на міцність клейового шва (див. табл., п. 2, 3). Додавання мінерального наповнювача, незалежно від його природи, практично однаково (див. табл., п. 4-7) зменшує час схоплювання, при цьому в'язкість композицій та їх текучість змінюється незначно. Заміна частини ПВС на таку ж кількість модифікованого водорозчинного крохмалю (див. табл., п. 8, 9) зменшує час схоплювання композицій, однак через підвищену в'язкість вони стають не технологічними. Найтехнологічнішою є модифікована крохмалем композиція, яка містить фосфатну кислоту (див. табл., п. 10). Композиція без пластифікатора, яка містить крохмаль, має вищу адгезію (див. табл., п. 8), а у випадку пластифікованих композицій вона дещо зменшується (див. табл., п. 9, 10). Проте, враховуючи економічний чинник, введення водорозчинного модифікова-

ного крохмалю до клейової композиції замість частини ПВС є доцільним.

На адгезійні властивості композицій впливає також природа і вміст модифікувального мінерального наповнювача. У разі додавання 1 мас. % воластоніту та монтморилоніту міцність склеювання дерев'яних поверхонь зростає, проте подальше збільшення вмісту наповнювачів до 5 % мас. призводить до незначного погіршення адгезійних властивостей (див. табл.).

Висновки. Розроблено композиції на основі водних розчинів ПВС з високим вмістом ацетатних груп, які модифіковані фосфатною кислотою, крохмалем і мінеральними наповнювачами монтморилонітом та воластонітом. Додавання мінерального наповнювача зменшує час схоплювання, при цьому в'язкість і текучість композицій змінюється незначно. Клейові композиції, які містять як наповнювач наночастинки монтморилоніту, відзначаються кращими склеювальними властивостями порівняно з наповненими воластонітом. Показано, що композиції на основі модифікованих фосфатною кислотою розчинів ПВС відзначаються високими адгезійними характеристиками і підвищеною морозос-

тійкістю. Зокрема, вони витримують 4 цикли заморожування до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ без істотної зміни основних експлуатаційних характеристик, що дає змогу рекомендувати їх для виготовлення клеїв, які можна транспортувати, зберігати і використовувати у зимовий період року.

Перелік використаних джерел

- Ali, M. H. M., Kahder, M. M., Al-Saad, K. A & Al-Meer, S. (2013). Properties of nanoclay PVA composites materials. *QScience Connect*, 1, 1–9. Retrieved from: <http://dx.doi.org/10.5339/connect.2013.1>
- Freydin, A. S. (1985). *Polimernye vodnye klei* [Polymer water adhesives]. Moscow: Himiya. [in Russian].
- Jonjankiat, S., Wittaya, T & Sridach, W. (2011). Improvement of poly (vinyl alcohol) adhesives with cellulose microfibre from sugarcane bagasse. *Iranian Polymer Journal*, 20(4), 305–317. Retrieved from: <http://journal.ippi.ac.ir>
- Pakharenko, V. O., Pakharenko, V. V., & Yakovleva, R. A. (2012). *Plastmasy v budivnitstvi* [Plastics in construction]. Kyiv: Lira-K. [in Ukrainian].

- Pius, A., Ekebafe, L., Ugbesia, S., & Pius, R. (2014). Modification of adhesive using cellulose micro-fiber (CMF) from melon seed shell. *American Journal of Polymer Science*, 4 (4), 101–106. doi:10.5923/j.ajps.20140404.01
- Rozenberg, M. E. (1983). *Polimery na osnove vinilatsetata* [Polymers based on vinyl acetate]. Leningrad: Himiya. [in Russian].
- Sapalidis, A. A., Katsaros, F. K., & Kanellopoulos, N. K. (2011). PVA/montmorillonite nanocomposites: development and properties. In: *Cuppoletti J, ed. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, (pp. 29–50). Rijeka: InTech. doi: 10.5772/18217
- Satoh, K. (2014). Poly (vinyl alcohol) (PVA). In: *Sh. Kobayashi, K. Müllen (Ed.). Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, (pp. 1–6). Berlin: Springer Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-36199-9_246-1
- Sridach, W., Jonjankiat, S., & Wittaya, T. (2013). Effect of citric acid, PVOH, and starch ratio on the properties of cross-linked poly (vinyl alcohol)/starch adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(15), 1727–1738. Retrieved from: <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2012.753394>

Ю. Я. Мельник, Ю. В. Клым, А. Н. Шибанова, Н. Б. Семенюк, Т. В. Скорохода

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Исследована модификация композиций поливинилового спирта (ПВС) низкомолекулярными (монтмориллонит, волластонит, фосфорная кислота) и высокомолекулярными (крахмал) добавками и установлено их влияние на свойства водорастворимых клеевых композиций. Разработаны высокотехнологичные наполненные композиции на основе ПВС, которые отличаются улучшенными эксплуатационными характеристиками, в т.ч. морозостойкостью. Они выдерживают не менее 4 циклов "замораживание – размораживание" до температуры $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ без существенного изменения вязкости, что свидетельствует о положительном пластифицирующем влиянии фосфорной кислоты на морозостойкость клеевых водосодержащих композиций ПВС. Установлено, что добавление к композициям модифицированного водорастворимого крахмала позволяет регулировать технологические характеристики клеев, уменьшая при этом содержание ПВС в них без ухудшения адгезивных свойств. Введение в композиции небольших количеств специальных минеральных (нано) наполнителей приводит к повышению их адгезионных свойств без существенного изменения технологичности. Наиболее эффективными оказались низконаполненные минеральными веществами композиции в количестве 1 % масс. Дальнейшее повышение содержания монтмориллонита и волластонита до 5 % масс. ухудшает клеящую способность композиций.

Ключевые слова: минеральные наполнители; монтмориллонит; крахмал; адгезия; морозостойкость.

Yu. Ya. Melnyk, Yu. V. Klym, A. M. Shybanova, N. B. Semenyuk, T. V. Skorokhoda

MODIFIED ADHESIVE COMPOSITIONS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

The use of water soluble adhesives of both natural and synthetic origin, unlike adhesives on organic basis, contributes to solving problems of environmental protection and improvement of sanitary conditions. Therefore the purpose of the research is to make modifications of soluble polyvinyl alcohol adhesive compositions of various applications and forms of origin and evaluate their influence on technological and operational properties of adhesives. The research has the following results. Firstly, the authors have conducted the modification of polyvinyl alcohol water compositions by low-molecular (montmorillonite, wollastonite, phosphate acid) and high-macromolecular (starch) additives to improve technological and operational properties of the compositions. The viscosity of the composition was measured on Brookfield viscometer of type "DV-I". Cryo-processing (freezing) of the samples was carried applying a device for climatic testing "Kimura" KT70068. Adhesion was estimated by tensile strength during shear of glued wooden plates. Then, the influence of modifying additives on the properties of water-soluble adhesive compositions was determined. High-technological filled compositions based on polyvinyl alcohol, which are marked with improved working characteristics, particularly frost resistance were developed. Above mentioned compositions are stable for at least 4 cycles of "freezing – unfreezing" until the temperature $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ without significant viscosity change. This confirms the positive plasticizing impact of phosphoric acid on frost-resistance of the water-containing polyvinyl alcohol compositions. Adding of modified soluble starch to the compositions can regulate the technological characteristics of adhesives. It was made possible to reduce the content of polyvinyl alcohol in compositions without worsening of their adhesive properties. Adding the small quantities of mineral (nano) fillers in composition improves their adhesive properties without significant technological changes. The developed compositions are recommended for the glue production, which can be transported, stored and applied in the winter season.

Keywords: mineral fillers; montmorillonite; starch; adhesion; frost resistance.

Інформація про авторів:

Мельник Юрій Ярославович, ст. наук, співробітник, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.
Email: Yuriy.Ya.Melnyk@lpnu.ua

Клим Юрій Володимирович, аспірант, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.
Email: Yu.Klym@lpnu.ua

Шибанова Алла Миколаївна, канд. техн. наук, доцент, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.
Email: svyat.sh@yandex.ua

Семенюк Наталя Богданівна, канд. техн. наук, доцент, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.
Email: Nataliia.B.Semeniuk@lpnu.ua

Скорохода Тарас Володимирович, канд. хім. наук, асистент, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна. Email: tv.skorokhoda@gmail.com