



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **63611** (13) **U**
(51) МПК (2011.01)
C09J 4/00ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) КЛЕЙОВА СУМІШ**

1

2

(21) u201104031

(22) 04.04.2011

(24) 10.10.2011

(46) 10.10.2011, Бюл.№ 19, 2011 р.

(72) ХОРОШИЛОВА ТАМІЛА ІВАНІВНА, ХРОМИШЕВ ВІТАЛІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ХРОМИШЕВА ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА, ДАНЧЕНКО ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА, ДОНЧЕНКО ЛАРИСА МИХАЙЛІВНА, ЛЕУШИНА ОЛЕНА АНАТОЛІВНА, ІВАХНЕНКО АНАТОЛІЙ ФЕДОРОВИЧ, КОВАЛЬОВА СВІТЛАНА ВОЛОДИМИРІВНА, ГАПОНЕНКО ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА, АРЕСТЕНКО ВАЛЕРІЙ ВІКТОРОВИЧ

(73) МЕЛІТОПОЛЬСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. Б. ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
(57) Клейова суміш на основі поліакрилонітрилу (ПАН), яка **відрізняється** тим, що у суміші використовуються деструктовані відходи ПАН (олігоакрилонітрил), і вона додатково містить один з полівінілацеталів: полівінілформаль (ПВФ) або полівінілетилацеталь (ПВЕ), або полівінілбутираль (ПВБ), і аеросил при такому співвідношенні компонентів (мас. ч.):

деструктовані відходи ПАН	100
полівінілацеталь (ПВФ або ПВЕ, або ПВБ або їх суміш)	5,0-10,0
аеросил	0,05-0,1.

Корисна модель належить до хімічної галузі, а саме: до олігомерно-полімерних органічних клейових засобів.

Відомий клей синтетичний, що синтезований із поліакрилонітрилу, вміст якого у клею в кількості 20-80 мас. %. Клей модифікують водним розчином формальдегіду або галогенорганічною сполукою (Патент Росії № 2181369, 20.04.2002).

Недоліком цього клею є недостатньо висока клейова здібність, тому що при використанні його на швидкісних автоматичних етикетувальних машинах має місце сповзання етикеток вниз або вбік.

Найбільш близьким до пропонованої моделі за сукупністю ознак є клейові суміші (Патент Німеччини de 40200 6033075, A1, 17.01.2008), основою яких є поліакрилонітрил як первинна полімерна сировина.

Недоліками цієї клейової суміші є: використання поліакрилонітрилу як первинної полімерної сировини - недоцільне, його пряме призначення - для виробу волокна; суміш має низьку міцність зсуву, низьку адгезію до підкладки, що заважає використанню цієї клейової суміші на швидкісних клейових машинах; консистенція клейової суміші - неоднорідна, що заважає одержувати рівномірний гладенький прошарок нанесеного клею на підкладку і знижує стабільність властивостей клею; одержання суміші є процес двостадійний, що економічно не вигідно.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення клейової суміші, яка шляхом використання деструктованих відходів поліакрилонітрилу, як основного інгредієнта та введення у суміш одного з полівінілацеталів і аеросилу, забезпечила б відсутність зсуву клейового шва і підвищену адгезію до підкладки у стані спокою.

Поставлена задача вирішується тим, що у клейовій суміші на основі поліакрилонітрилу (ПАН), згідно з пропонованою корисною моделлю, використовують деструктовані відходи поліакрилонітрилу (олігоакрилонітрил) і додатково вводяться один з полівінілацеталів: полівінілформаль (ПВФ) або полівінілетилацеталь (ПВЕ), або полівінілбутираль (ПВБ), або їх суміш і аеросил при такому співвідношенні компонентів (масових частин):

деструктовані відходи поліакрилонітрилу (олігоакрилонітрил)	100
полівінілацеталь (ПВФ або ПВЕ, або ПВБ, або їх суміш)	5,0-10,0
аеросил	0,05-0,1.

Заявлену суміш одержують в одну стадію в реакторі-деструкторі, перемішують і зливають, тобто не потребується окрема стадія приготування суміші, що заощаджує час, робочі руки, посуд. Виготовлення клейової суміші на основі олігоакрилонітрилу захищає навколишнє середовище від забруднення полімерними відходами і

(13) **U**(11) **63611**(19) **UA**

має економічний зиск. Клейова суміш на основі відходів має підвищений показник міцності при зсуві завдяки утворенню водневих зв'язків між макромолекулами інгредієнтів.

Аеросил підвищує в'язкість рідкого середовища, особливо в стані спокою, що в нашому випадку дуже важливо, а гідроксильні групи аеросилу бе-

руть участь в утворенні водневих зв'язків з макромолекулами олігоакрилонітрилу.

Макромолекули полівінілацеталів вміщують такі активні групи, як гідроксиди і ацетатні групи, які відповідають за підвищення адгезії і міцності при зсуві клейової суміші при додаванні полівінілацеталів в суміш.

густина, кг/м³
 $\sigma_{розр}$, кгс/см³
 теплостійкість за Віка, °C

густина, кг/м³
 $\sigma_{розр}$, кгс/см³
 теплостійкість за Віка, °C

густина, кг/м³
 $\sigma_{розр}$, кгс/см³
 теплостійкість за Віка, °C

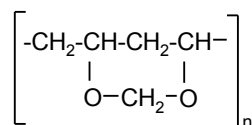
Суть корисної моделі пояснюється конкретними прикладами виконання.

Приклад.

Використання клею на високошвидкісних автоматичних етикетувальних машинах при наклеюванні на тару, етикетка може іноді сповзати вниз або вбік. Це найбільше характерно для полімерної тари. Наприклад, поліетиленової або поліетилентерефталатної. Пояснюється таке сповзання етикеток недостатньо високими показниками адгезії клею до підкладки і міцністю прошарку клею при зсуві. Ці недоліки клею ми усуваємо, додаючи аеросил і один з полівінілацеталів: полівінілформаль, полівінілетилаль або полівінілбутираль.

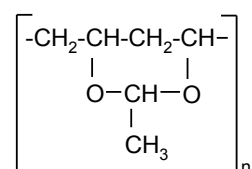
Як відомо, аеросил підвищує в'язкість рідкого середовища, особливо в стані спокою, що в нашому випадку дуже важливо, а гідроксильні групи аеросилу беруть участь в утворенні водневих зв'язків з макромолекулами олігоакрилонітрилу.

Полівінілформаль:



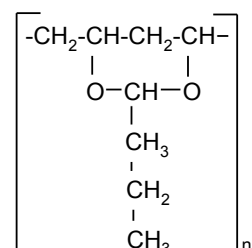
1230
 660-700
 110

Полівінілетилаль:



1140
 500-600
 90

Полівінілбутираль:



1140-1410
 500-600
 65.

Роль полівінілацеталу можна пояснити так: макромолекули полівінілацеталів вміщують такі активні групи, як гідроксиди і ацетатні групи, які частково залишаються незаміщеними в вихідній сировині. Цей ланцюг перетворюється: ПВА - ПВС - полівінілацеталь пояснює, звідки беруться гідроксильні і ацетатні групи у полівінілацеталах. А саме ці групи відповідають за підвищення адгезії і міцності при зсуві клейової суміші при додаванні полівінілацеталів в клейову суміш.

Приклад.

Процес одержання клейової суміші з відходів ПАН включає наступні операції:

- підготовка матеріалів, в тому числі відходів ПАН;

- деструкція відходів ПАН і приготування клейової суміші.

Підготовка відходів ПАН - це очищення від бруду волокняної путанки, одержаної з заводів-виробників волокна ПАН, сортування, миття і

сушіння, зважування відходів і інших інгредієнтів (вода, NaOH); приготування розчину NaOH.

Процес деструкції здійснювали в реакторі-деструкторі в діапазоні температур 20-90 °С, загальний термін деструкції складає 12 годин.

Процес деструкції відходів ПАН - це за своєю суттю є процес омилення відходів за допомогою натрієвого лугу. В результаті ПАН деструктується до розміру макромолекул, які розчиняються у воді; таким чином ми одержували олігомери: пентамери, гекса - і гептамери. Приготування клейової суміші здійснювали в цьому ж реакторі-деструкторі, а саме: після відгонки амоніаку при рН ~ 6,5-7 в реактор додавали один з поліацеталів і аеросил, розмішували при температурі 20-45 °С; швидкість роботи мішалки 40-60 оберт./хв.; термін перемішування 30-60 хвилин. Одержували клейову суміш, готову до затарювання.

З метою вивчення оптимальної кількості інгредієнтів в суміші готували клейову суміш різної рецептури, змінюючи кількість відповідних інгредієнтів, і вивчали властивості клейової суміші. Використані рецептури (мас. ч.):

відходи ПАН (деструктовані) - ОАН 100,0

полівінілацеталь 4,0-11,0
аеросил 0,05-0,1.

Розмір форм-пластин для нанесення клею пластини обробляли ацетоном.

Міцність клейового шва при зсуві ($\sigma_{зсув}$) визначали у відповідності до вимог ГОСТу 14759-69, адгезію - методом решітчастого надрізу (в балах), в'язкість в секундах - за допомогою віскозиметра ВЗ-4; густину визначали за допомогою двох методів: гідростатичного зважування і розрахунковим; водопоглинання - згідно з вимогами ГОСТ 25945-87; рН середовища - визначали за допомогою рН-метра зі стандартним скляним електродом. Аналіз полівінілацеталів проводили за відомими методиками.

Приклад 1.

Серія дослідів з ПВФ (модифікація полівінілформалем).

Рецептура клейової суміші (мас. ч.):

відходи ПАН (деструктовані) (ОАН) 100,0
полівінілформаль (ПВФ) 4,0-11,0
аеросил 0,05.

Таблиця 1

Вплив полівінілформалю на властивості клейової суміші при постійній концентрації аеросилу (0,05 мас. ч.), матеріал скло-скло

Показники	Властивості клейової суміші з додатками, мас. ч.						Властивості клею ОАН
	ПВФ					ПВС	
	4,0	5,0	7,0	10,0	11,0	до 10,0	
Адгезія, бал.	1	1-0	1-0	1-0	1-0	4-2	2-1
$\sigma_{зсув}$, МПа	5,4	5,9	6,5	7,0	7,0	2,0	4,0
В'язкість, с	29,0	30,0	30,5	31,0	32,7	25,0	30,0.

Як бачимо з табл. 1 ПВФ підвищує показники адгезії і $\sigma_{зсув}$, починаючи з концентрації 5,0 мас. ч. в порівнянні з полівініловим спиртом (ПВС) в концентрації 10 мас. ч., а тим паче в порівнянні з немодифікованим ОАН.

Оптимальним вмістом ПВФ слід вважати діапазон концентрацій 5,0-10,0, тому що збільшення кількості ПВФ до 11,0 мас. ч. не впливає на адгезію і $\sigma_{зсув}$ порівняно з кількістю ПВФ - 10,0, а тому з економічних міркувань додавати ПВФ в кількості більше 10,0 не оцільно.

Наведені в табл. 1 властивості клейової суміші відносяться до склеювання зразків скло-скло. Такий же експеримент був проведений для склею-

вання пластинок ПЕТФ-ПЕТФ (поліетилентерефталат), ПЕ-ПЕ (поліетилен).

Одержали результати аналогічні наведених в табл. 1, тобто в даному разі природа поверхні не впливала на показники адгезії і міцності при зсуві клейового шва. А тому, в подальших дослідях, ми склеювали тільки скляні пластинки.

Приклад 2.

Серія дослідів з ПВЕ (модифікація полівінілетилалем).

Рецептура клейової суміші (мас. ч.):

ОАН 100,0
ПВЕ 4-11,0
Аеросил 0,05.

Таблиця 2

Вплив полівінілетилаля (ПВЕ) на властивості клейової суміші при постійній концентрації аеросилу (0,05 мас. ч.), матеріал скло-скло

Показники	Властивості клейової суміші з додатками, мас. ч.						Властивості клею ОАН
	ПВЕ					ПВС	
	4,0	5,0	7,0	10,0	11,0	до 10,0	
Адгезія, бал.	2-1	1-0	1-0	1-0	1-0	4-2	2-1
$\sigma_{зсув}$, МПа	4,5	4,5-5	5,1	5,5	5,6	2,0-2,5	4,0-4,5
В'язкість, с	29,0	30,0	30,5	31,0	32,7	20-30	30,0

ПВЕ також підвищує показники адгезії і $\sigma_{зсув}$. Оптимальною концентрацією ПВЕ є діапазон 5,0-10,0; вище 10,0 мас. ч. ПВЕ підвищується в'язкість.

Досліди також проводили з використанням пластин ПЕТФ замість скляних: результати аналогічні наведеним в табл. 2.

Приклад 3.

Серія дослідів з ПВБ (модифікація полівінілбутиралем)

Рецептура клейової суміші (мас. ч.):

ОАН	100,0
ПВЕ	4-11,0
Аеросил	0,05.

Таблиця 3

Вплив полівінілбутиралю (ПВБ) на властивості клейової суміші при постійній концентрації аеросилу (0,05 мас. ч.), матеріал скло-скло

Показники	Властивості клейової суміші з додатками, мас. ч.						Властивості клею ОАН
	ПВБ					ПВС	
	4,0	5,0	7,0	10,0	11,0	до 10,0	
Адгезія, бал.	2-1	1-0	1-0	1-0	1-0	4-2	2-1
$\sigma_{зсув}$, МПа	4,5	4,5-5	5,2	5,3	5,4	2,0	4,2
В'язкість, с	30,0	30,0	31,0	32,0	42,0	25,0	30,0

ПВБ підвищує показники адгезії і $\sigma_{зсув}$ порівняно з ПВС.

З табл. 1-3 видно, що оптимальними концентраціями полівінілацеталів (ПВФ, ПВЕ, ПВБ) слід вважати 5,0-10,0 мас. ч. на 100 мас. ч. ОАН.

З трьох видів поліацеталів найбільш привабливим за міцністю при зсуві і адгезією є полівінілбутираль; в той же час в'язкість клейової суміші при додаванні до неї ПВБ підвищується трохи більше, ніж при додаванні ПВФ чи ПВЕ; підвищення в'язкості вище 30±2 с при машинному етикетуванні не бажано.

В серіях дослідів 1-3 ми також вивчали густину клейової суміші, яка не змінювалась і була в діапазоні 1200-1350, а саме:

для ПВФ - 1200 кг/м³

ПВЕ - 1250 кг/м³

ПВБ - 1350 кг/м³.

Також вивчали рН середовища - рН=7 для всіх прикладів. Термін часткового висихання для всіх випадків складає 7 хвилин.

Приклад 4.

Серія дослідів по виявленню впливу кількості аеросилу на властивості клейової суміші при постійному вмісті одного з ацеталів - полівінілбутиралю.

Рецептура клейової суміші (мас. ч.):

ОАН	100,0
ПВБ	5,0
Аеросил	0,01-0,3.

Таблиця 4

Вплив аеросилу на властивості клейової суміші при постійній концентрації ПВБ (5 мас. ч.), матеріал скло-скло

Показники	Властивості клейової суміші при наступному вмісті аеросилу, мас. ч.					
	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	0,3
Адгезія, бал.	1-0	1-0	0	0	0	0
$\sigma_{зсув}$, МПа	5,1	5,2	5,9	6,1	6,2	6,4
В'язкість, с	27,0	27,5	30,0	31,0	35,0	39,0

Як бачимо з табл. 4 концентрація аеросилу 0,05-0,3 мас. ч. забезпечує одержання максимальної величини адгезії (0) і достатньо високих показників міцності клейового шва при зсуві ($\sigma_{зсув}$).

Але оптимальною концентрацією аеросилу слід рахувати 0,05-0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. ОАН, тому що концентрації аеросилу 0,01 і 0,025 мас. ч.

не забезпечують необхідної в'язкості клейової суміші, а при концентрації аеросилу 0,2 і вище мас. ч. дуже інтенсивно збільшується в'язкість суміші і її використання на високошвидкісних машинах буде проблематичним.

