

PODZIAŁ KLEJÓW ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE ZE WZGLĘDU NA POCHODZENIE

CLASSIFICATION OF WATER-SOLUBLE ADHESIVES ACCORDING TO ORIGIN

Karolina Mozelewska*, Zbigniew Czech

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: karolina_mozelewska@zut.edu.pl

Abstract

Wstęp

1. Rozpuszczalne w wodzie polimery naturalne i syntetyczne

2. Kleje naturalne rozpuszczalne w wodzie

3. Kleje syntetyczne rozpuszczalne w wodzie

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Karolina Mozelewska w roku 2017 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Obecnie jest doktorantką w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT w Szczecinie. Specjalność – akrylanowe kleje samoprzylepne.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech jest kierownikiem Międzynarodowego laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest absolwentem Politechniki Szczecińskiej, doktorat ukończył w 1981 r. Od tego czasu zatrudniony w Firmach: Lohmann (Niemcy), UCB (Belgia), oraz Chemitec (Niemcy). Habilitację otrzymał w 2004 r.

ABSTRACT

Self-adhesive adhesives have been known since 1935. Since then, many categories of their division have been distinguished, depending on their origin, state of aggregation, operating conditions, obtaining, chemical base or binding mechanism, as well as many other properties. The main is their application in natural and synthetic adhesives, that is due to the origin of the high molecular weight compounds used for their production. The following work describes the types of water-soluble natural and synthetic adhesives. In recent centuries, there has been a decline in the use of natural polymers for the synthesis of water-soluble pressure sensitive adhesives. This is due to the spread of cheaper products from petrochemical resources, but also better properties that they characterize. For their polymerization, synthetic monomers which hydrophilic groups (hydroxyl, amide or carboxyl) are used. These groups, in the further reaction stage, after polymerisation, give the possibility of cross-linking of the pressure-sensitive adhesive.

Polyacrylate based adhesives are among the most commonly used adhesives. It is forecasted that the demand for such adhesives will increase on average by 2.9% per annum. Dispersive, water-soluble, self-adhesive adhesives and those in which the solvent is water also play an increasingly important role. This happens as a result of legal requirements, but also greater public awareness of ecology.

Keywords: pressure-sensitive adhesives, natural and synthetic adhesives, water-soluble adhesives

Słowa kluczowe: kleje samoprzylepne, kleje naturalne i syntetyczne, kleje rozpuszczalne w wodzie

WSTĘP

Kleje samoprzylepne znane są już od lat 30. ubiegłego wieku. Od tamtej pory wyodrębniono wiele kategorii ich podziału ze względu na pochodzenie, stan skupienia, warunki eksploatacji, sposób otrzymywania, bazę chemiczną oraz mechanizm wiązania. Zasadniczo kleje dzieli się na naturalne i syntetyczne, co związane jest z pochodzeniem związków wielkocząsteczkowych stosowanych do ich produkcji. Można sklasyfikować je również jako organiczne i nieorganiczne, a z tych z kolei można wyodrębnić kleje, biorąc pod uwagę rodzaj monomerów. Kleje dzieli się także ze względu na stan skupienia tj. ciekłe i stałe oraz ze względu na mechanizm wiązania- sieciujące fizycznie i chemicznie. Wiązanie fizyczne może odbywać się poprzez odparowanie rozpuszczalnika organicznego o niskiej temperaturze wrzenia (np. octan etylu, heksan, aceton), a chemiczny mechanizm wiązania polega na tworzeniu wiązań chemicznych w wyniku reakcji polimeryzacji wolnorodnikowej, oraz polimeryzacji stopniowej: poliaddycji lub polikondensacji. Kleje samoprzylepne powinny zachowywać niezmiennie właściwości klejące zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w podwyższonej, co pozwala na kolejną klasyfikację ze względu na warunki pracy. Bardzo często wyodrębnia się również kleje dyspersyjne, rozpuszczalnikowe oraz bezrozpuszczalnikowe, czyli dzieli się je ze względu na proces ich otrzymywania. W klejach dyspersyjnych cząsteczki polimeru zdyspergowane są w wodzie, a mechanizm utwardzenia może polegać na jej odparowaniu. Kleje rozpuszczalnikowe otrzymywane są w obecności rozpuszczalnika organicznego, który służy do regulacji lepkości i konsystencji kleju, a rozpuszczalnik odparowuje po naniesieniu kleju na podłoże. Samoprzylepne kleje bezrozpuszczalnikowe otrzymuje się z kleju rozpuszczalnikowego po oddestylowaniu części lotnych (głównie rozpuszczalnika) pod obniżonym ciśnieniem. W niniejszej pracy opisano rodzaje rozpuszczalnych w wodzie klejów naturalnych oraz syntetycznych [1, 2].

1. ROZPUSZCZALNE W WODZIE POLIMERY NATURALNE I SYNTETYCZNE

Polimery stosowane jako substancję klejotwórczą możemy podzielić ze względu na pochodzenia na naturalne (zwierzęce i roślinne) oraz syntetyczne. Naturalnymi polimerami są: albumina, kazeina, wosk pszczeli, klej zwierzęcy, szelak, guma arabska, kalafonia, guma tragancka, balsam kanadyjski, oleje i woski, węglowodany, białka sojowe, woski i żywice mineralne, krzemiany, kauczuk naturalny i jego pochodne. Jednak nie wszystkie z nich rozpuszczają się w wodzie. Surowcami rozpuszczalnymi w wodzie są: albumina, glutyna, kazeina, skrobia, żelatyna, dekstryny i metyloceluloza [3].

Kleje na bazie surowców naturalnych rozpuszczalnych w wodzie, ze względu na niską wytrzymałość spoiny klejowej, niską odporność na starzenie oraz na warunki biologiczne i chemiczne. Słabą odporność na wodę oraz trudność aplikacji zostały

zastąpione surowcami syntetycznymi [4, 5]. Do najpopularniejszych należą: syntetyczne kauczuki, poliakrylany, silikon, poliestry, poliuretany, oraz kopolimery etylenu/octanu winylu (EVA). W przemyśle największą rolę odgrywają cztery pierwsze grupy wyżej wymienionych polimerów syntetycznych [6]. Co ważne, tylko nieliczne ze wskazanych polimerów syntetycznych są rozpuszczalne w wodzie. Niektóre z polimerów, mimo tego, że są rozpuszczalne w wodzie nie znalazły zastosowania na rynku klejów samoprzylepnych. Należą do nich poli(eter winylowo-metylowy) oraz poliwinylpirolidon [7]. Znany jest również klej termoplastyczny, otrzymany poprzez zmieszanie polimeru rozpuszczalnego w wodzie i nierozpuszczalnego w wodzie z co najmniej jednym alkoholem sacharydowym [8]. Znane są także kleje rozpuszczalne w wodzie na bazie mieszaniny polimerów naturalnych (dekstryny i skrobi) z polimerami syntetycznymi (karboksymetylocelulozą i poli(alkoholem winylowym)) lub na bazie polietyloksazoliny [9-10]. W skali laboratoryjnej badane są również mieszaniny katecholu, czyli *o*-dihydroksybenzenu z różnymi związkami, np. chitozanem [11, 12].

2. KLEJE NATURALNE ROZPUSZCZALNE W WODZIE

Kleje kazeinowe, albuminowe i glutynowe są klejami pochodzenia zwierzęcego. Substancją wiążącą jest w tym przypadku białko zwierzęce, zapewniające im dobre właściwości (wysoką wytrzymałość, trwałość, elastyczność i odporność na obciążenia). W porównaniu do klejów syntetycznych posiadają one wysoką wytrzymałość, której nie obniża nawet większa grubość złącza. Są one natomiast podatne na korozję i posiadają niską odporność na wodę. Stosowane są one głównie przy renowacjach zabytkowych mebli [5].

Klej zwierzęcy opiera się na kolagenie. Można go otrzymać z kości lub ze skór zwierząt. Poprzez ekstrakcję białka wodą, a następnie jego suszenie można otrzymać różne mieszanki kleju. Kolagen jest zbudowany z 19 różnych kwasów L-aminokarboksyłowych które zakończone są grupą karboksylową lub aminową [13]. Klej zwierzęcy jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast rozpuszczalny w wodzie. Wyroby wykonane z jego użyciem nie mogą być jednak przechowywane w pomieszczeniach wilgotnych, ponieważ kleje te nie wykazują wysokiej odporności na wilgoć, której efektem może być pleśń [5].

Kleje glutynowe zbudowane są na bazie glutyny i w związku z jej pochodzeniem wyróżnia się kleje kostne, rybne oraz skórne. Glutyna nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, jednak po ogrzaniu jest w niej rozpuszczalna. Po utracie rozpuszczalnika i ochłodzeniu została się. Klej glutynowy otrzymuje się w dwóch etapach: stały klej moczy się przez 24 h w zimnej wodzie, następnie w celu rozpuszczenia białka roztwór podgrzewa się do 60°C.

Klej jest aplikowany na ciepło, ponieważ jego lepkość rośnie wraz ze spadkiem temperatury. Kleje tego typu degradują w stosunkowo niskiej temperaturze (60–70°C), nie są odporne na wilgoć i wodę, ale nie starzeją się i mają dobre właści-

wości akustyczne. Stosowane są do konserwacji mebli oraz do produkcji instrumentów muzycznych [5].

Klej kazeinowy wytwarzany jest z białka, które występuje w mleku zwierzęcym w formie kazeinianu wapnia. Z uwagi na silne wiązania wodorowe wolna kazeina nie rozpuszcza się w wodzie i w związku z tym, podczas przygotowania rozpuszcza się ją w roztworze wodorotlenków lub zasadowych soli. Roztwory te mają dobre właściwości wiążące, dużą lepkość, natomiast nie są odporne na wilgoć, a jeżeli są, to z kolei są mało trwałe. W związku z tym stosuje się mieszaniny kazeinianu wapnia z węglanem sodu, lub wodorotlenkiem. Kleje te można stosować zarówno na zimno, jak i w podwyższonej temperaturze [5, 14].

Zaletami tych klejów jest to, że można je stosować w temperaturze nieznacznie powyżej 0°C oraz ich wysoka wytrzymałość mechaniczna i termiczna. Mankamentem jest jednak ich mała odporność na mikroorganizmy oraz wysoka zawartość wody. Są one stosowane do klejenia drewna, papieru, produktów z tekstury, do etykietowania szklanych opakowań oraz przy produkcji farb [5, 14].

Kolejnym rodzajem kleju zwierzęcego jest klej albuminowy, otrzymany z krwi zwierzęcej. Przygotowując tego typu klej, moczy się sproszkowaną krew w wodzie, a następnie dodaje wodorotlenek wapnia. Oprócz tego albumina jest stosowana przy produkcji klejów fenolowo-formaldehadowych, co ma na celu obniżenie ich temperatury utwardzania [5, 15].

Kleje pochodzenia roślinnego są stosowane w technologii klejenia materiałów porowatych, przykładowo do tkanin czy papieru. Z roślin wydzielane są substancje wielkocząsteczkowe tworzące koloidy i roztwory o wysokiej lepkości [16].

Klej skrobiowy oparty jest na skrobi, czyli na bazie polisacharydu, występującego w dużych ilościach w zbożach (ziarna kukurydzy, ryżu, pszenicy) oraz ziemniakach. Skrobia modyfikowana termicznie to dekstryna. Naturalna skrobia istnieje w postaci granulek, które nie rozpuszczają się w zimnej wodzie. W związku z tym przeprowadza się pęcznienie w temperaturze 40–45°C, a następnie proces kiełkowania w 65–80°C. Tak otrzymany żel skrobiowy jest rozpuszczalny w wodzie i ulega zestaleniu w temperaturze pokojowej [5, 17]. W celu otrzymania kleju dekstrynowego rozpuszcza się dekstrynę w wodzie o temperaturze 80–85°C. W stosunku do klejów skrobiowych, kleje dekstrynowe zawierają większą ilość części stałych, co powoduje krótszy czas zasychania. Charakteryzują się wysoką adhezją w stosunku do materiałów porowatych, jednak są mało odporne na wodę. Kleje skrobiowe i dekstrynowe nie są odporne na działanie mikroorganizmów, w związku z tym dodaje się do nich środki zabezpieczające, np. kwas salicylowy lub benzoesowy [18]. Mimo tak dużej dominacji klejów syntetycznych, kleje naturalne są nadal stosowane w produkcji opakowań i w włókiennictwie [5]. Dekstryny prażone wykorzystuje się także do kopert i znaczków pocztowych. Skrobię często dodaje się również do klejów syntetycznych w celu poprawienia ich właściwości. Jest ona również stosowana jako rozcieńczalnik, nie tylko aby zmniejszyć koszty produkcji, ale także wpłynąć korzystnie na oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami [19].

Celuloza jest liniowym, stereoregularnym polisacharydem, którego merem (pojedynczą jednostką powtarzalną) jest D-glukoza, z dużą ilością grup hydroksylowych oraz z wieloma wiązaniami wodorowymi między łańcuchami. W związku z tym, nie rozpuszcza się ona w większości rozpuszczalników, co powoduje, że w technologii klejów stosowane są jej pochodne, zazwyczaj są to estry alifatycznych bezwodników i kwasów. Estry te odznaczają się wysoką lepkością i wodorozpuszczalnością. Stosuje się je jako kleje topliwe oraz w przemyśle papierniczym i opakowaniowym [17, 20].

3. KLEJE SYNTETYCZNE ROZPUSZCZALNE W WODZIE

Ze względu na słabe właściwości klejów wykonanych z monomerów naturalnych w technologii produkcji klejów stosuje się głównie monomery syntetyczne. Na rynku światowym istnieje wiele klejów samoprzylepnych, o bardzo dobrych właściwościach, jednak nie są one rozpuszczalne w wodzie. Dzieje się tak, ponieważ przy otrzymywaniu kleju rozpuszczalnego w wodzie należy zastosować także monomer rozpuszczalny w wodzie, a tych jest stosunkowo niewiele. Oprócz obecności grup hydrofilowych (głównie hydroksylowej i aminowej), które w późniejszym etapie umożliwiają sieciowanie kleju, powinny one łatwo poddawać się procesowi modyfikacji. Właśnie dlatego do produkcji klejów rozpuszczalnych w wodzie stosuje się głównie akrylany, czyli poli(estry akrylanowe). Cechują się one wysoką kohezją i adhezją, dużą przyczepnością do metali i papieru, są odporne na starzenie i co najważniejsze, po modyfikacji rozpuszczalne w wodzie w szerokim zakresie pH. Poliakrylany są również odporne na działanie promieniowania ultrafioletowego, ozonu oraz tlenu. Oprócz dobrej przyczepności do skóry poliakrylany są biogodne i kompatybilne z substancjami pomocniczymi w przemyśle farmaceutycznym, oraz z samymi farmaceutykami. Poliakrylany cechują się niską temperaturą zeszklenia (T_g), wynoszącą od -70 do -20°C . Dodatkowo są samoprzylepne z natury. Aby zapewnić przylepność, nie potrzebują zastosowania plastyfikatorów ani żywic. Ponadto, polimery akrylanowe dają się łatwo modyfikować w trakcie reakcji kopolimeryzacji. Pożądane właściwości fizyczne końcowego produktu, uzyskuje się poprzez wybór i proporcję monomerów użytych do syntezy. Łatwo można także kontrolować stopień usieciowania i masę cząsteczkową otrzymanego polimeru. Istnieje także możliwość polepszenia właściwości otrzymanych klejów, poprzez dodatek różnych związków chemicznych. Każdy z monomerów użytych do syntezy rozpuszczalnych w wodzie klejów samoprzylepnych spełnia określone funkcje i nadaje produktowi polimerowemu określone właściwości, przykładowo: alifatyczne akrylany, zawierające 4–12 atomów węgla i posiadające niską temperaturę zeszklenia nadają klejom samoprzylepne właściwości. Hydroksyakrylany dodawane są w celu zwiększenia wytrzymałości termicznej i mechanicznej, natomiast nienasycone kwasy karboksylowe tworzą centra aktywne, niezbędne podczas sieciowania oraz stanowią rozpuszczalną w wodzie część kopolimeru. W związku z tym liczba surow-

ców, które mogą zostać zastosowane do produkcji rozpuszczalnych w wodzie klejów samoprzylepnych jest ograniczona [21, 7]. Produkcja klejów samoprzylepnych na bazie poliakrylanów ma miejsce podczas kopolimeryzacji kwasu akrylowego oraz jego estrów [4, 22-25].

PODSUMOWANIE

W ciągu ostatnich stuleci obserwuje się spadek wykorzystania polimerów naturalnych do syntezy rozpuszczalnych w wodzie klejów samoprzylepnych. Jest to spowodowane rozpowszechnieniem się tańszych produktów z zasobów petrochemicznych, ale również lepszymi właściwościami, którymi się one charakteryzują. Do ich polimeryzacji stosuje się więc monomery syntetyczne, które zawierają w swoim łańcuchu grupy hydrofilowe (hydroksylowa, amidowa czy też karboksylowa). Grupy te, w dalszym etapie reakcji, po polimeryzacji, dają możliwość sieciowania kleju samoprzylepnego.

Kleje na bazie poliakrylanów należą do najczęściej stosowanych klejów. Prognozuje się, że zapotrzebowanie na tego typu kleje wzrastać będzie średnio o 2,9% w skali roku. Coraz większą rolę odgrywają również kleje samoprzylepne dyspergowane w wodzie, rozpuszczalne w wodzie oraz te, w których rozpuszczalnikiem jest woda. Dzieje się tak w wyniku wymagań prawnych, ale także większej świadomości społeczeństwa dotyczącej ekologii.

Kleje wodorozpuszczalne na bazie poliakrylanów stosowane są jako etykiety, taśmy samoprzylepne, bioelektrody lub taśmy operacyjne. Ponadto, w przemyśle papierniczym służą do łączenia bel papieru.. Hydrofilowe nierozpuszczalne w wodzie kleje są często stosowane do produkcji superabsorbentów oraz hydrożeli.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Polkowski, *Acta Poligraphica*, 2015, **6**, 19.
- [2] A. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2015, **1-2**, 111.
- [3] T. Spychaj, S. Spychaj, *Farby i kleje wodorozcieńczalne*, WNT, Warszawa 1996.
- [4] Z. Czech, H. Loclair, *Polimery*, 2005, **50**, 64.
- [5] J. Sedliačik, M. Mamiński, *Kleje i procesy klejenia*, SGGW, Warszawa 2016.
- [6] Z. Czech, A. Kowalczyk, J. Swiderska, *Wide Spectra Qual. Control*, 2011, **7**, 309.
- [7] Z. Czech, A. Malec, *Przem. Chem.*, 2006, **11**, 1488.
- [8] T. Möller, H. Buxhofer, D. Cavalli, Henkel KGaA, PL/EP1664229, 2006.
- [9] Z. Yuelong, CN101676345, 2010.
- [10] A. Hanrot, US8119732 B, 2012.
- [11] K. Kyuri, R. Ji Hyun, L. Dong Yun, L. Haeshin, *RSC*, 2013, **1**, 783.
- [12] A.M. Shabeer, C.S. Leton, J. Joonkyung, W. Lu, G. Xingfa, N. Shigeru, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114** (48), 20793.
- [13] W. Lasek, *Kolagen*, WNT, Warszawa 1978.
- [14] J.F. Rabek, *Polimery Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*, PWN, Warszawa 2013

-
- [15] J. Czaplicki, J. Ćwikliński, J. Godzimirski, P. Konar, *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*, WKŁ, Warszawa 1987.
- [16] M. Mamiński, R. Toczyłowska-Mamińska, *Handbook of composites from renewable materials*, Wiley, str. 151.
- [17] C.V. Cagle, *Kleje i klejenie poradnik inżyniera i technika*, WNT, Warszawa 1977.
- [18] L. Prawdzińska, H. Zygmunt, *Informator o klejach*, Biuro Wydawnicze Chemia, Warszawa 1972
- [19] T. Günther, *Skrobia i jej pochodne*, PTTŻ, Kraków 2010.
- [20] W. Szezyngier, Z.K. Brzozowski, *Tworzywa Sztuczne, Tom 2: Polimery specjalne i inżynierskie*, Wyd. Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
- [21] B. Duncan, S. Abbott, R. Roberts, *Measurement good practice guide no. 26: Adhesive tack*, NPL, 1999.
- [22] Z. Czech, A. Kowalski, E. Madejska, U. Głuch, J. Ortyl, ABID, 2011, **2**, 7.
- [23] Z. Czech, D. Sowa, *Adhesion of pressure-sensitive adhesives : especially of solvent-based acrylic PSA*, West Pomeranian University of Technology, Publishing House, Szczecin, 2016.
- [24] H. Tan, W. Pfister, PST, 1999, **2**, 60.
- [25] J. Erwin, K. Massow, S. Zollner, US8519076 B2, 2013.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 stycznia 2018

