

Барташевич А.А., Игнатович Л.В., Шетько С.В., Гайдук С.С.
(БГТУ, г. Минск, РБ) sergey1453@rambler.ru
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ КЛЕЕВ
MODIFICATION POLYVINYL ACETATE ADHESIVES

The possibilities to increase the water resistance of the adhesive on the basis of polyvinyl acetate brand DF51/15VP the introduction of nanomaterials. The data of the glued joints, educated modified adhesive.

Одним из приоритетных направлений повышения эффективности деревообрабатывающей промышленности Республики Беларусь является рациональное использование древесного сырья с целью получения продукции высокого качества. Особенно в больших объемах перерабатывают древесину при производстве мебели и в домостроении. Многие операции выполняют путем склеивания. В производстве мебели – при изготовлении мебельных щитов из массивной древесины, облицовывании, сборочных работах, в домостроении – при изготовлении клееных брусев, столярных изделий (окон, дверей) и др.

Из клеев больше всего применяют карбамидоформальдегидные и дисперсионные (поливинилацетатные). Применение карбамидоформальдегидных клеев значительно ограничивается по экологическим требованиям, в тоже время поливинилацетатные клея получают все более широкое применение.

На сегодняшний день в Республике Беларусь практически все предприятия деревообрабатывающей промышленности работают с импортными поливинилацетатными клеями. В тоже время в стране есть собственное производство клеев. По европейскому стандарту DIN EN 204/205 «Классификация термопластичных клеев для древесины для применения не в производстве конструкционного силового бруса» клеевые соединения подразделяются на 4 класса нагрузки: D1, D2, D3 и D4. В деревообрабатывающей промышленности преимущественно используются клея D3. Клеи первых трех групп предназначены для изделий и конструкций, эксплуатируемых в закрытых помещениях, группы D4 – и в открытом пространстве. Клеи группы D4 используются с отвердителем, благодаря которому водостойкость клеевых соединений значительно возрастает. В Республике Беларусь такие клеи не выпускаются.

Испытания клеев на прочность склеивания и водостойкость проводили на кафедре технологии и дизайна изделий из древесины по европейской методике. Испытывался клей отечественного производства марки ДФ 51/15ВП и марки Клебит 303 (Германия).

Клей марки ДФ51/15ВП при 7-суточной выдержке образцов в комнатных условиях после склеивания имел прочность 10,98 МПа (при норме 10 МПа), что соответствует требованиям к клею группы D1. После дополнительной выдержки образцов в воде в течении 4 суток прочность склеивания отечественным клеем оказалась равной только 0,12 МПа, импортным клеем – в пределах до 3 МПа при норме 4 МПа (для группы D3). Но после дополнительной выдержки образцов в течении 7 суток при комнатных условиях прочность клеевого соединения клея ДФ51/15ВП увеличилась до 7,27 МПа при норме 8 МПа. Таким образом, слабым показателем отечественного клея является его водостойкость.

Из всего выше сказанного следует, что основным направлением модификации отечественных поливинилацетатных клеев является повышение водостойкости и прочности клеевых соединений.

Одним из направлений работы было исследование химического состава импортных и отечественных клеев ПВА и природы отвердителя. Эти исследования проводились на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Установлено, что различия клеев состоят не в различных добавках в водную

фазу клея, а в химических составах макромолекул ПВА. При этом коренное отличие состоит в том, что импортный клей в составе макромолекул содержит несколько процентов ОН-групп. Роль этих групп – образование (в зависимости от природы вводимой кислоты и условий реакции) нерастворимых сшитых полимеров, что резко повышает водостойкость и теплостойкость клеевых швов.

Вторым важным отличием ПВА-клея является добавление в импортные клеи отвердителя перед применением клея. Роль отвердителя выполняет двухосновная органическая себациновая кислота. При ее введении происходит химическая реакция взаимодействия ОН-групп макромолекул с СООН-группами кислоты с образованием нерастворимого сшитого полимера. Добавление отвердителя в клей ДФ51/15ВП не повышает его влагостойкости, так как в его макромолекулах нет ОН-групп.

На следующем этапе работы был проведен обзор модифицирующих добавок в ПВА клей, которые вводятся для повышения его водостойкости. Было выявлено два основных метода повышения водостойкости клеев за счет введения:

- карбамидной смолы [1];
- 5 % полиизоцианата, который превращает клей из термопластичного в термореактивный, делает его более твердым и водостойким.

Недостатком первой дисперсии является необходимость введения в нее отвердителя, к примеру, щавелевой или ортофосфорной кислоты, что представляет собой определенные неудобства в работе и опасность, связанную при работе с кислотой.

Недостатком второго клея является повышенная токсичность и кратковременное, до двух часов, действие полиизоцианата, после чего он утрачивает эффективность.

Следующим этапом исследований с целью повышения водостойкости ПВА-клеев явилась их модификация нанодобавками.

Под наноматериалами понимают материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Нанотехнология – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм.

Наноматериалы и нанотехнологии получают все более широкое развитие и применение в таких странах, как США, Германия, Канада, Япония и др. В первую очередь это такие отрасли, как электроника и медицина. Находят они применение и в технике, в частности в автомобилестроении [2]. О применении наноматериалов в деревообработке и производстве мебели сообщений не имеется. До этих отраслей очередь еще не дошла, хотя и здесь нанотехнологии могут оказаться весьма эффективными.

Наиболее применимыми и перспективными материалами нанометрического диапазона являются нанопорошки металлов, диоксида кремния, диоксидов титана, сульфата бария, оксидов алюминия, циркония. В качестве наполнителей могут использоваться полимерные порошки, равномерно распределенные в пленкообразующем веществе. Особый интерес представляют наноматериалы на основе углерода (УНМ). На первом этапе проведенных исследований при изучении свойств модифицированного нанодобавками клея использовались углеродные нанотрубки (УНМ) марки «Суспензия» и силикатные наноматериалы (СНМ).

Одной из наиболее сложных задач при использовании нанодобавок является введение их в клеевой состав.

Первый способ получения клея с нанодобавками основывался на прямом введении углеродных нанодобавок обычным смешением в диссольвере. Способ недостаточно надежный, не позволяет равномерно распределить наноматериал по всей массе клея. При втором способе получения клея с нанодобавками вначале готовилась суспензия «жидкость-наноматериал», которая затем вводилась в клей и смесь перемешивалась.

Для наработки образцов составов клеев с нанодобавками вначале готовили суспензии «жидкость – наполнитель», то есть «вода – углеродные нанотрубки» концентрацией 5 г/л по режиму: двухкратное пневмораспыление под давлением 0,3 МПа с последующим ультразвуковым диспергированием в течении 20 минут.

Для суспензии «вода – силикатный наноматериал» была принята концентрация 10 г/л. Готовилась данная суспензия по режиму, аналогичному, как и суспензия «вода – УНМ». Расчетное количество суспензии вводилось в клей и смесь перемешивалась 15 минут.

Для определения прочности клеевых соединений использовали образцы древесины бука влажностью 8 % в виде пластинок размером 150×20×5 мм. Их склеивали парно пластами.

Испытания образцов на прочность клеевых соединений проводили по европейскому методу DIN EN 205 «Установление прочности при продольном скалывании в результате проведения испытаний на растяжение». Испытания проводили на разрывной машине типа РМ-0,5. В каждом опыте испытывали по 12 образцов.

Контрольные образцы, то есть склеенные клеем без нанодобавок, испытывали после 7-суточной выдержки при комнатных условиях – как для группы нагрузки и водостойкости D1. Испытания образцов по методике, принятой для группы нагрузки и водостойкости D3, проводили после выдержки склеенных образцов в течении 7 суток и последующей выдержке в воде в течении 4 суток при комнатной температуре 20°С. Образцы испытывались сразу после извлечения из воды и после выдержки в течение 7 суток при комнатной температуре.

Результаты испытаний образцов, склеенных ПВА-клеями, модифицированными углеродными нанотрубками марки «Суспензия» и силикатными наноматериалами, а также контрольных образцов (склеенных клеями без нанодобавок) приведены в табл.1.

Повышение прочности клеевых соединений, выполненных клеевым составом с нанодобавками, происходит в результате того, что наноразмерные включения в полимерный материал многократно увеличивают степень развитости контакта фаз. Материалы, с введенными в их состав углеродными нанотрубками, имеют повышенные прочностные характеристики также и из-за того, что модуль упругости по оси нанотрубки превышает соответствующий модуль монокристаллического алмаза.

Таблица 1

Прочность склеивания древесины клеем, модифицированным нанодобавками

Вид клея	Прочность при продольном скалывании, МПа		
	после выдержки 7 суток после склеивания	после выдержки 7 суток + в воде 4 суток	после выдержки 7 суток + в воде 4 суток + 7 суток при 20°С
ДФ51/15ВП + 0,025 % УНМ	10,98 (разрушение по древесине)	1,28 (разрушение по клеевому слою)	7,75 (разрушение по древесине – 60%)
ДФ51/15ВП + 0,05% УНМ	9,87 (разрушение по древесине)	1,35 (разрушение по клеевому слою)	8,06 (разрушение по древесине)
ДФ51/15ВП + 0,025% СНМ	10,16 (разрушение по древесине)	1,42 (разрушение по клеевому слою)	8,55 (разрушение по клеевому слою)
ДФ51/15 ВП + 0,05% СНМ	10,62 (разрушение по древесине)	1,46 (разрушение по клеевому слою)	8,62 (разрушение по древесине – 70%)

ДФ51/15ВП – без нанодобавок (контрольный образец)	9,53 (разрушение по древесине – 70 %)	0,12 (разрушение по клеевому слою)	7,27 (разрушение по клеевому слою)
---	---------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Исследования влияния нанодобавок на свойства клеевых соединений продолжаются, однако и полученные результаты свидетельствуют о целесообразности их применения в деревообрабатывающей отрасли промышленности.

Литература

1. Фрейдин, А. С. Полимерные водные клеи / А. С. Фрейдин – М., 1985 – С. 115-116.
2. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника – 2008/ Под ред. П. П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2008.
3. Свириденко А. И. Устройство для исследования эрозии при ударном воздействии высокоскоростной жидко-капельной струи/ А. И. Свириденко, А. И. Сечко, В. П. Ставров, М. И. Игнатовский, //Трение и износ. Т.25, 2004. – № 4. – с.368-371.
4. Борисенко Е.В. Физико-химические основы производства эмульсий// Пищевые ингредиенты, 2002. – № 2.
5. Свириденко А.И., Чижик С.А., Louis H, Игнатовский М. И. Микро- и наногеометрия и физико-механические свойства эродированных поверхностей // ДАН Беларуси. Т.48, 2004. – № 2. – с. 98-102.