

УДК 621.792.053:678.061

А. А. Баргашевич, кандидат технических наук, профессор (БГТУ);**С. С. Гайдук**, аспирант (БГТУ);**Н. А. Бедик**, научный сотрудник (ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси)**ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ КЛЕЕВ**

Рассмотрены варианты повышения водостойкости поливинилацетатного клея марки ДФ51/15ВП введением нанодобавок и путем модификации клеем Клебит 303. Приведены данные о клеевых соединениях, образованных модифицированным клеем.

Variants of increase of water resistance glue of mark DF51/15VP by introduction nanomaterials and by updating by glue of Klebit 303 are considered. The data of the glutinous connections formed by modified glue is cited.

Введение. В мебельной и деревообрабатывающей промышленности в большом объеме применяются поливинилацетатные клеи. Требования к ним во многом определяются условиями эксплуатации. По степени водостойкости и нагрузки ПВА-клеи подразделяют, по европейскому стандарту DIN EN 205, на 4 группы – Д1, Д2, Д3 и Д4. Клеи первых трех групп предназначены для изделий и конструкций, эксплуатируемых в закрытых помещениях, группы Д4 – и в открытом пространстве.

Испытания клеев на прочность склеивания и водостойкость проводили на кафедре технологии и дизайна изделий из древесины по европейской методике. Испытывался клей отечественного производства (ОАО «Лакокраска») 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 Д1. После дополнительной выдержки образцов в воде в течение 4 сут прочность склеивания оказалась равной только 0,12 МПа при норме 4 МПа (для группы Д3). Иностранного клея – в пределах до 3 МПа. Но после дополнительной выдержки образцов в течение 7 сут 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.

Клеи группы Д4 используются с отвердителем, благодаря которому водостойкость клеевых соединений значительно возрастает. В Республике Беларусь такие клеи не выпускаются. Что собой представляет отвердитель – остается тайной фирм-производителей.

Основная часть. Ставилась задача исследовать химические составы ПВА клеев и природу отвердителей с тем, чтобы можно было повысить свойства клеев и клеевых соединений соответственно. Основным методом исследования являлась ИК-спектроскопия (прибор Ther-

mo Nicolet, США). 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.

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

Наноматериалы и нанотехнологии получают все более широкое развитие и применение в США, Германии, Канаде, Японии и других странах. В первую очередь это такие отрасли, как электроника и медицина. Находят они применение и в технике, в частности в автомобилестроении [1]. 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 на-

полнителей 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. В последующем использовались новые методики подготовки образцов нанодобавок.

Лабораторно-технологическая установка для получения высокодисперсных систем «жидкость – наноматериал» (наножидкостей) разработана Научно-исследовательским центром НАН Беларуси (руководитель академик Свириденко А. И.). Она состоит из гидро(пневмо)динамического и бароакустического диспергаторов. В установке предусмотрена многоступенчатая обработка нанонаполненных жидкостей: первичное механоакустическое, затем пневмо(гидро)диспергирование, ударномеханическое разрушение капель и совмещенное акустокавитационное воздействие в условиях избыточного статического давления. Базовая технология изготовления наноструктурированных материалов включает [2–5]:

- подготовку суспензии жидкости – наполнитель путем механоакустического смешения компонентов и предварительной обработки смеси в ультразвуковой камере 15–30 мин при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 25–35 кГц;

- двухступенчатую обработку, включающую гидро(и пневмо)распыление и ударное диспергирование струйно-капельного факела до дисперсности 0,1–10 мкм с целью получения наномикроструктурированной жидкой системы;

- финишную обработку полученной высокодисперсной жидкой системы при помощи бароакустического диспергатора с целью дополнительного ультразвукового кавитационного диспергирования и стабилизации системы в условиях статического давления с добавлением в жидкую среду необходимых добавок (поверхностно-активных веществ и др.).

Наилучшей дисперсностью и наиболее длительной устойчивостью обладают суспензии,

обработанные пневмораспылением и ультразвуком.

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 течение 20 мин.

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 мин.

В ПВА-клей марки ДФ51/15ВП суспензия вводилась в количестве, обеспечивающем долю наноматериала в клее в объеме 0,025 и 0,05%.

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

Испытания образцов на прочность клеевых соединений проводили по европейскому методу DIN EN 205 «Установление прочности при продольном скалывании в результате проведения испытаний на растяжение». Использовали разрывную машину типа РМ-0,5, в каждом опыте – 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 Д1. Испытания образцов по методике, принятой для группы нагрузки и водостойкости Д3, проводили после выдержки склеенных образцов в течение 7 сут и последующей выдержке в воде в течение 4 сут при комнатной температуре 20°C. Образцы испытывались сразу после извлечения из воды и после выдержки в течение 7 сут 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 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 сут после склеивания	после выдержки 7 сут + в воде 4 сут	после выдержки 7 сут + в воде 4 сут + + 7 сут при 20°C
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)

Проведены исследования по определению прочности склеивания древесины комбинированным клеем, состоящим из клея марки ДФ51/15ВП, в который добавлен клей марки Клебит 303 в количестве 15 и 30% (по массе). Испытания склеенных образцов проводили по европейскому методу, как и для клея группы ДЗ. В каждом опыте – по 12 образцов.

Данные опыты представляют практический интерес с целью определения возможности повышения водостойкости ПВА-клеев отечественного производства, а также уменьшения объемов клея, приобретаемого по импорту.

Результаты данных опытов приведены в табл. 2.

Заключение. Модификация клея ДФ51/15ВП нанодобавками, а также клеем марки Клебит 303 существенно увеличивают его водостойкость, что повышает надежность использования данного клея и дает возможность намного уменьшить объем импортируемого клея.

Наиболее сложной технологической операцией при использовании нанодобавок является введение наноматериала в клеевой состав. Установлено, что лучший способ – это предварительная подготовка суспензии «жидкость – наноматериал» и введение ее в клеевой состав с последующим перемешиванием композиции.

Литература

1. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника / под ред. П. П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2008.
2. Устройство для исследования эрозии при ударном воздействии высокоскоростной жидкокапельной струи / А. И. Свириденко [и др.] // Трение и износ. – 2004. – Т. 25, № 4.
3. Борисенко, Е. В. Физико-химические основы производства эмульсий / Е. В. Борисенко // Пищевые ингредиенты. – 2002. – № 2.
4. Микро- и наногометрия и физико-механические свойства эродированных поверхностей / А. И. Свириденко // НАН Беларуси. 2004. – Т. 48, № 2.
5. Микроэмульсии. Структура и динамика / под ред. С. Е. Фридберга и П. Ботореля. – М.: Мир, 1990.

Поступила 03.03.2011

Таблица 2
Прочность склеивания древесины клеем ДФ51/15ВП, модифицированным клеем Клебит 303

Состав клея	Прочность при продольном скалывании, МПа		
	после выдержки 7 сут после склеивания	после выдержки 7 сут + + в воде 4 сут	после выдержки 7 сут после склеивания
ДФ51/15ВП – 85% + Клебит 303 – 15%	10,16 (разрушение по древесине)	ДФ51/15ВП – 85% + Клебит 303 – 15%	10,16 (разрушение по древесине)
ДФ51/15ВП – 70% + Клебит 303 – 30%	10,51 (разрушение по древесине)	ДФ51/15ВП – 70% + Клебит 303 – 30%	10,51 (разрушение по древесине)