

УДК 621.792.053:678.061

С. С. Гайдук, аспирант (БГТУ);

Н. А. Бедик, научный сотрудник (ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси)

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ДИСПЕРСИЙ**

Работа посвящена исследованию реологических показателей клеевых материалов на основе поливинилацетата. Для проведения испытаний использовался реометр с системой коаксиальных цилиндров. Определены такие показатели, как эффективная вязкость и статический предел текучести, установлено влияние температуры на изменение эффективной вязкости. Результаты проведенных испытаний представлены в виде графиков и математических моделей.

The work is devoted to the study of the rheological parameters of adhesive materials based on polyvinyl acetate. For testing we used a rheometer system of coaxial cylinders. Determined by such parameters as the effective viscosity and the static yield stress, determined the effect of temperature on the change in the effective viscosity. The results of these tests are presented in graphs and mathematical models.

**Введение.** На сегодняшний день для склеивания древесины наиболее часто используются поливинилацетатные клеи. Данные клеи имеют широкое распространение благодаря своей экологичности. Для получения высококачественного клеевого соединения необходимо знать свойства склеиваемых поверхностей и клеевого материала. Фирмы-производители зачастую дают минимальную характеристику своего клеевого материала. Значительный интерес представляет исследование реологических свойств клеевых материалов.

Реология – наука о деформациях и текучести вещества. Она рассматривает процессы, связанные с необратимыми остаточными деформациями и течением разнообразных вязких и пластических материалов (неньютоновских жидкостей, дисперсных систем и др.), а также явления релаксации напряжений, упругого последействия и т. д.

С проблемами реологии приходится встречаться при разработке технологии разнообразных производственных процессов, при проектных работах и конструкторских расчетах, относящихся к самым различным материалам.

**Основная часть.** Ставилась задача исследовать реологические свойства ПВА клеев. Для исследования реологических свойств материалов, определения предела текучести (пластичности) и эффективной вязкости применяются различные методы. К наиболее традиционным методам измерения текучих систем относится ротационная вискозиметрия.

В ротационной вискозиметрии жидкость помещается в зазор между двумя поверхностями, движущимися друг относительно друга, что создает в ней деформацию сдвига. Измеряемыми величинами являются обороты и крутящий момент. Данные интегральные характеристики позволяют судить о локальных величинах – касательном напряжении и скорости сдвига и о реологических параметрах системы.

Ротационные вискозиметры могут быть трех типов:

- 1) коаксиальные цилиндры;
- 2) система конус – пластина;
- 3) система пластина – пластина.

В случае коаксиальных цилиндров исследуемая жидкость помещается в зазор между двумя цилиндрами, один из которых приводится во вращение с постоянной угловой скоростью  $\Omega$ . В этом случае касательное напряжение определяется по формуле

$$\tau = \frac{M}{2\pi L r^2}, \quad (1)$$

где  $M$  – крутящий момент на измерительном цилиндре, Н·м;  $L$  – длина цилиндра, м;  $r$  – радиус цилиндра, м.

Скорость сдвига определяется по формуле

$$\gamma = f(\tau) = -r \frac{d}{dr} \left( \frac{v}{r} \right), \quad (2)$$

где  $v$  – скорость движения жидкости на расстоянии  $r$  от оси, м/с.

В этом случае

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau, \quad (3)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – напряжение сдвига на внутреннем и внешнем цилиндрах, Па [1–4].

Изучение вязкопластических свойств клеев проводили с использованием реометра «Physica MCR 301» фирмы «Anton Paar» (Австрия). Измерительная ячейка прибора представляет собой систему коаксиальных цилиндров, состоящую из наружного неподвижного цилиндра с погруженным в него цилиндрическим ротором. Диаметр внутреннего цилиндра 26,7 мм, внешнего – 28,9 мм, зазор между цилиндрами – 1,13 мм. Исследуемая среда помещалась в

кольцевом зазоре цилиндров и термостатировалась. Задавалась скорость вращения внутреннего цилиндра и измерялся момент сил, действующий на цилиндр, по которому рассчитывалось напряжение сдвига. Общий вид прибора представлен на рис. 1.



Рис. 1. Общий вид реометра «Physica MCR 301»

В табл. 1 указан состав исследованных образцов, представляющих собой ПВА клей марки ДФ51/15 ВП, модифицированный углеродными, силикатными нанодобавками, а также широко применяемым в мебельном производстве Беларуси ПВА клеем финского производства – «Кестокол».

Таблица 1  
Состав образцов модифицированной ПВА дисперсии

№ п/п	Состав ПВА клея
1	ДФ 51/15 ВП
2	ДФ 51/15 ВП + 0,025 % УНМ
3	ДФ 51/15 ВП + 0,050 % УНМ
4	ДФ 51/15 ВП + 0,100 % УНМ
5	ДФ 51/15 ВП + 0,050 % аэросил
6	ДФ 51/15 ВП + 0,050 % бентонит
7	ДФ 51/15 ВП + 15 % «Кестокол»

На рис. 2 представлены экспериментально полученные зависимости эффективной вязкости ( $\eta$ ) от скорости сдвига ( $\gamma$ ) исследованных образцов при температуре 20°C.

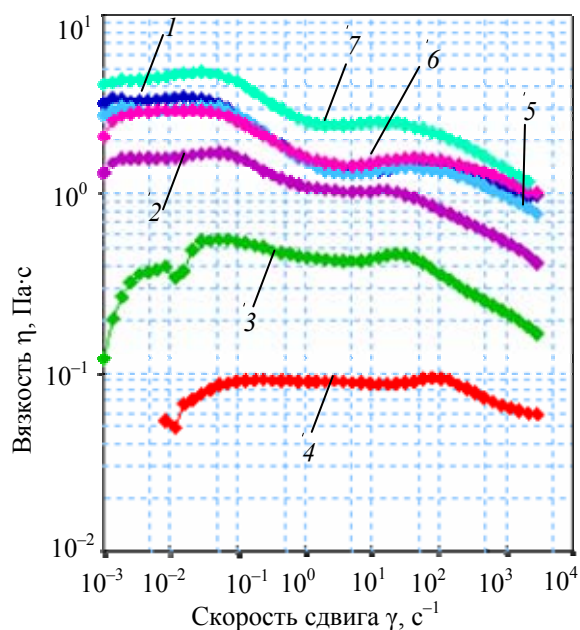


Рис. 2. Кривые течения ПВА дисперсий, полученные экспериментально

На рис. 3 показаны зависимости, полученные путем обработки экспериментальных данных с помощью уравнения Каро или Каро – Галайтнера.

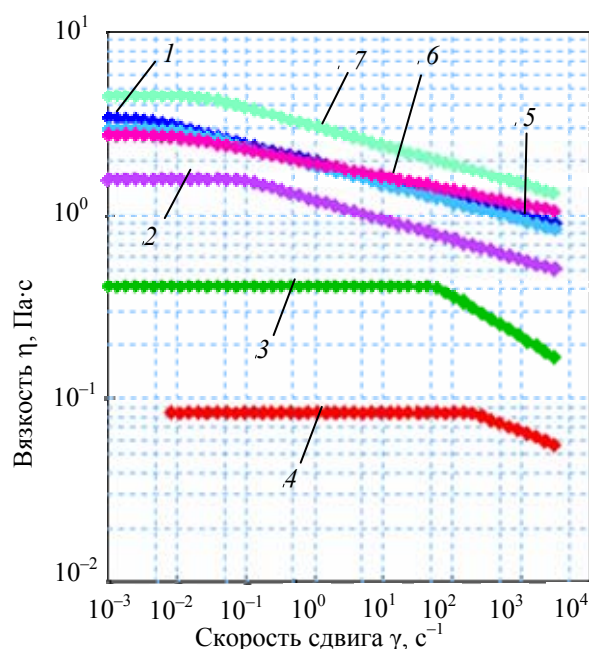


Рис. 3. Кривые течения ПВА дисперсий, полученные путем математической обработки

Уравнения Каро и Каро – Галайтнера имеют следующий вид:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_{\text{inf}}}{(1 + (a \cdot \gamma)^2)^p} + \eta_{\text{inf}}, \quad (4)$$

уравнения Каро – Галайтнера:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_{inf}}{(1 + (a \cdot \gamma)^b)^p} + \eta_{inf} \quad (5)$$

Уравнение Каро описывает кривую вязкости материала в области разжижения при средних скоростях сдвига. Эта модель эквивалентна уравнению Каро – Галайтнера с параметром  $b = 2$ . Как правило, данные модели используют тогда, когда материал обнаруживает область ньютоновского поведения при низких и очень высоких скоростях сдвига, а между ними можно наблюдать область разжижения при сдвиге [2].

Анализ результатов показывает, что с увеличением скорости сдвига эффективная вязкость уменьшается. Данное явление можно объяснить следующим образом. Макромолекулы поливинилацетата в состоянии покоя находятся в термодинамически выгодном пространственном положении – в виде клубков, переплетенных между собой так, чтобы выполнялось условие минимума свободной энергии. При деформации клубки создают сопротивление сдвиговому потоку, ориентируясь поперек течения – с этим связана высокая вязкость образцов. При дальнейшем интенсивном перемешивании происходит «распутывание» клубков из макромолекул, длинные цепочки ориентируются вдоль потока, эффективная вязкость снижается.

На втором этапе были проведены испытания по определению статического предела текучести.

Статический предел текучести  $\tau_0$  – величина на напряжения сдвига, при достижении которой имеет место разрушение структуры вещества и начало вязкого течения.

Методы определения предела текучести подразделяются на прямые и косвенные. К косвенным методам относятся метод линейной экстраполяции и расчет по реологическим моделям. Статический предел текучести  $\tau_0$  ПВА дисперсий определен методом роста напряжения. Метод роста напряжения предполагает сдвиг жидкости при линейно возрастающем от нуля напряжении сдвига. Разработаны также многочисленные прямые методы измерения предела текучести непосредственно на основе экспериментально полученных величин напряжения, деформации и скорости сдвига. В случае, если измерения проводятся в области обратимых упругих деформаций с приближением к величине деформации, соответствующей началу вязкого течения, то определяется статический, или истинный, предел текучести  $\tau_0$ .

Исследовались ПВА дисперсии производства Лидкой лакокраски (ДФ 51/15 ВП) и производства Германии (Klebit 303). В качестве

нанодобавки использовались углеродные нанотрубки марки «Суспензия». Состав образцов представлен в табл. 2.

Таблица 2  
Состав образцов ПВА дисперсии

№ п/п	Состав ПВА клея
1	ДФ 51/15 ВП
2	ДФ 51/15 ВП + УНМ «Суспензия»
3	Klebit 303
4	Klebit 303 + УНМ «Суспензия»

Результаты исследований представлены на рис. 4. и рис. 5

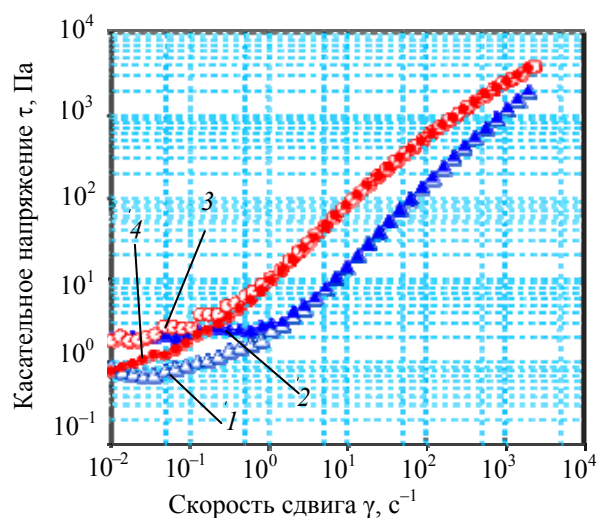


Рис. 4. Зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига образцов клеевых материалов при температуре 20°C. Кривые получены методом нарастания скорости сдвига

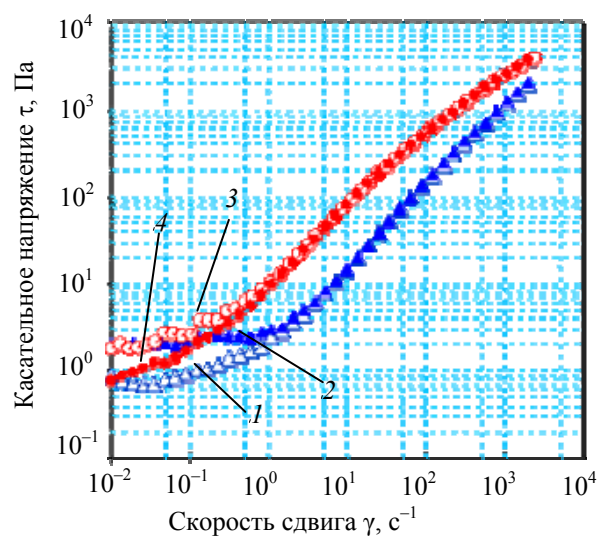


Рис. 5. Зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига образцов клеевых материалов

при температуре 20°C. Кривые получены методом уменьшения скорости сдвига

Полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемая среда обладает нелинейно вязкопластичными свойствами. Сравнение рисунков 4 и 5 показывает, что ход кривых течения образцов, снятых различными методами, совпадает. Это свидетельствует об отсутствии у образцов тиксотропных свойств [3].

Тиксотропия – это увеличение вязкости жидкости, не испытывающей механического воздействия. Что касается склеивания древесины – это способность клея не стекать с вертикальной поверхности после нанесения.

На данном этапе также было исследовано влияние температуры на вязкопластические свойства модифицированной ПВА-дисперсии. Результаты испытаний представлены на графике (рис. 6). Так как для всех клеевых материалов характер изменения свойств был практически одинаковый, то в результатах исследований представлен только один образец.

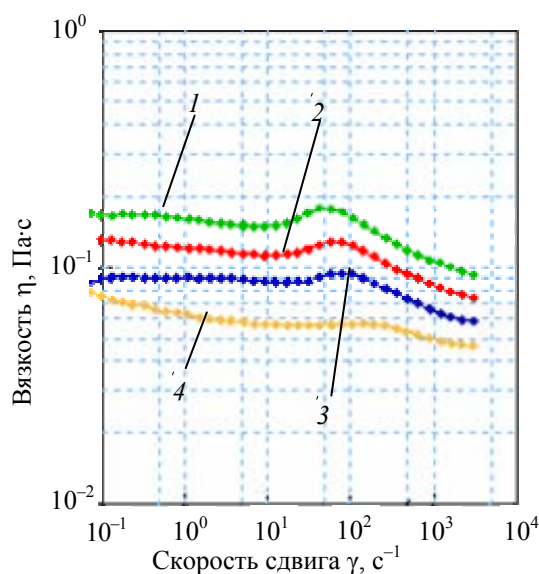


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости ПВА дисперсий от скорости сдвига при температуре: 1 – 2°C; 2 – 10°C; 3 – 20°C; 4 – 30°C

Полученные данные согласуются с общепринятыми представлениями о влиянии температуры на вязкость большинства жидкодисперсных материалов, а именно, с повышением температуры вязкость снижается. Методика эксперимента заключалась в том, что одна и та же проба образца исследовалась в интервале тем-

ператур 2–30°C путем постепенного нагрева.

Нагревание до 60–80°C показало, что при данных температурах образцы начинают необратимо полимеризоваться, что не позволяет получить адекватные результаты.

**Заключение.** Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Определены вязкопластичные характеристики (напряжение сдвига, вязкость, пластичность) ПВА клеев (отечественного и импортного) с нанодобавками. Показано, что ПВА дисперсии проявляют неньютоновский характер течения.

2. Модификация ПВА дисперсий нанодобавками снижает их эффективную вязкость и пластичность. По-видимому, это происходит вследствие снижения концентрации ПВА молекул в составе клея за счет увеличения количества воды.

3. Модификация ПВА дисперсии финским клеем «Кестокол» приводит к увеличению вязкости и снижению пластичности. По-видимому, такая модификация нецелесообразна, поскольку, с одной стороны, приводит к повышенному расходу клея вследствие увеличения его вязкости, а с другой – к утрате пластичных свойств, что не позволяет использовать вертикальные методы нанесения клея на заготовки.

4. Модификация ПВА дисперсии аэросилом и бентонитом не оказывает заметного влияния на вязко-пластичные свойства клея

5. Показано, что немодифицированная ПВА дисперсия наравне с модифицированной аэросилом, бентонитом и «Кестоколом» обладает ярко выраженными тиксотропными свойствами и в целях экономии клеев требует интенсивного перемешивания перед нанесением.

#### Литература

1. Шульман, З. П. Магнитореологический эффект / З. П. Шульман, В. И. Кордонский. – Минск: Наука и техника, 1982. – 184 с.
2. Уилкинсон, У. Л. Неньютоновские жидкости / У. Л. Уилкинсон. – М.: Мир, 1964. – 216 с.
3. Nguyen, Q. D. Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids / Q. D. Nguyen, D. V. Boger // Annual Review Fluid Mech. – 1992. – Vol. 24. – P. 47–88.
4. Steffe, James F. Rheological Methods in Food Process Engineering / James F Steffe – East Lansing, MI, USA: Freeman Press, 1996. – 418 p.

Поступила 15.03.2012