

УДК 691.11:674.21

С. С. Гайдук, аспирант (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТИКСОТРОПНЫХ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Данные исследования проводились с целью улучшения эксплуатационных свойств отечественных поливинилацетатных клеев до уровня европейских аналогов. В работе представлен комплексный анализ модифицированных клеевых материалов как с точки зрения свойств жидкого материала, так и свойств клеевого соединения на его основе. По результатам эксперимента были получены две клеевые композиции, которые можно рекомендовать к производственному применению.

This is a study of thixotropic properties of adhesive joints. These studies were conducted to improve the performance characteristics of domestic polyvinyl acetate adhesives to European counterparts. This paper presents a comprehensive analysis of the modified adhesive materials, both in terms of the properties of liquid material, and the properties of the bond based on it. The experiment results were obtained two adhesive compositions that can be recommended for production use.

Введение. Склеивание – один из основных технологических процессов в производстве столлярно-строительных и мебельных изделий. На качество клеевой прослойки значительно влияет тип клеевого материала. Выбор клеевого материала влияет на физико-механические свойства получаемых клеевых соединений и в конечном итоге на прочность и долговечность всего изделия. В мебельной промышленности наиболее часто используются поливинилацетатные клеи марки D3 по европейскому стандарту DIN EN 204 [1]. На рынке клеевых материалов представлена широкая гамма поливинилацетатных клеев различных иностранных фирм-производителей, а также отечественный поливинилацетатный клей (ДФ 51/15 ВП). Однако, как показали проведенные исследования, клеевые соединения на основе отечественных поливинилацетатных клеевых материалов обладают невысокими физико-механическими свойствами (прочность и водостойкость). Для определения прочности и водостойкости клеевых соединений использовались два европейских стандарта: DIN EN 204 и DIN EN 205 [2]. Данные стандарты описывают методику проведения испытаний и требуемые значения при определении прочности древесины на сдвиг вдоль волокон.

Использование отечественных поливинилацетатных клеев в производстве выявило также проблему вытекания клея из клеевого шва, что приводит к склеиванию мебельных щитов в процессе технологической выдержки. Данное явление связано с наличием тиксотропных свойств у отечественных клеевых материалов.

Целью проводимых исследований являлись:

- модификация отечественной ПВА-дисперсии добавками, улучшающими эксплуатационные свойства клея (снижение вытекания клеевого материала);

- повышение физико-механических показателей клеевых соединений на основе отечественных поливинилацетатных клеев.

Основная часть. Проблема вытекания клеевого материала может быть решена, в частности, путем увеличения вязкости клея.

В настоящее время на производстве используется импортный клей «Кестокол», поэтому данный клей принят в качестве эталона реологического поведения. На рис. 1 представлены кривые течения эталонного клея и отечественного клеев в состоянии поставки. Кривые течения были сняты методом последовательно нарастающей скорости сдвига в диапазоне $0,01–3000 \text{ с}^{-1}$ (закрашенные символы), после чего кривая течения снималась в обратном направлении, при последовательном уменьшении скорости сдвига от 3000 до $0,01 \text{ с}^{-1}$ (незакрашенные символы).

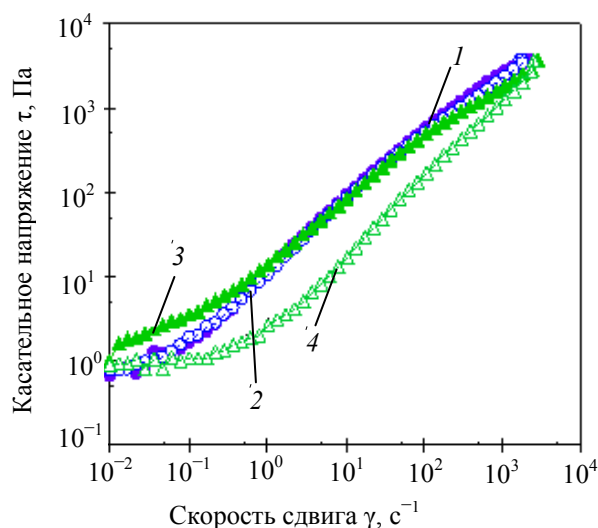


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для ПВА-клеев:
1, 2 – эталонный клей;
3, 4 – ПВА-клей ДФ 51/15 ВП

Экспериментальные данные показывают (рис. 1), что кривые течения отечественного и импортного клея, снятые у образцов в состоянии покоя при нарастании скорости сдвига,

практически совпадают, однако наблюдаются существенные отличия в значениях напряжения сдвига отечественного клея, полученных после приложения к образцам деформации. Так, вязкость отечественного клея после деформации (незакрашенные зеленые символы, кривая 4) снизилась в 2–5 раз в зависимости от скорости сдвига. У эталонного клея такой особенности реологического поведения, как видно из рис. 1 (незакрашенные синие символы, кривая 2), не наблюдается. Данный факт может быть связан с наличием у отечественного клея, по сравнению с эталонным, тиксотропных свойств.

Тиксотропность – способность жидкости восстанавливать при определенных условиях свою структуру. Во избежание растекания (это особенно важно, если клеевой материал наносится на вертикальные поверхности) в клей вводят тиксотропные добавки, которые способны к «разжижению» под действием деформации сдвига (например, при взбалтывании) и быстрой «фиксации», если они в состоянии покоя. Тиксотропные свойства могут воспрепятствовать хорошему смачиванию, особенно в тех случаях, когда клей наносят только на одну поверхность [3, 4].

Чтобы подтвердить наличие или отсутствие тиксотропных свойств в отечественном и эталонном клеях, для обоих образцов клея было проведено испытание на тиксотропность в трех интервалах. Этот метод позволяет определить, насколько может перестроиться структура материала после сдвига и сколько времени занимает восстановление. Измерения для образца проводятся в условиях испытания в трех интервалах: покой – сдвиг – покой. Параметры измерения для первого и третьего интервалов идентичны (скорость сдвига $0,25 \text{ с}^{-1}$). Первый интервал позволяет получить эталонное значение для свойств образца в состоянии покоя. Во втором интервале материал подвергается интенсивному сдвигу (скорость сдвига 3000 с^{-1}), в третьем наблюдается восстановление структуры образца после деформации. Результаты теста представлены на рис. 2.

Полученные результаты проанализированы с помощью программного обеспечения Rheoplus/32 V3.40. Установлено, что через 60 с после приложенной деформации образец отечественного клея восстановился только на 30% по сравнению со значениями его эффективной вязкости в конце интервала покоя; через 500 с процент восстановления не увеличился и по-прежнему оставался на уровне 30%. Таким образом, за время, отведенное на проведение теста (550 с), восстановление образца отечественного клея так и не произошло. Однако видно, что вязкость отечественного клея, опреде-

ленная в состоянии покоя, в 3 раза превышает его вязкость, определенную в тех же условиях (скорость сдвига равна $0,25 \text{ с}^{-1}$), но после приложения интенсивной деформации. Таким образом, анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2, 3, свидетельствует, что образец отечественного клея обладает выраженными тиксотропными свойствами. Эталонный клей такими свойствами не обладает, поскольку его вязкость, определенная как в состоянии покоя, так и после деформации, одинакова.

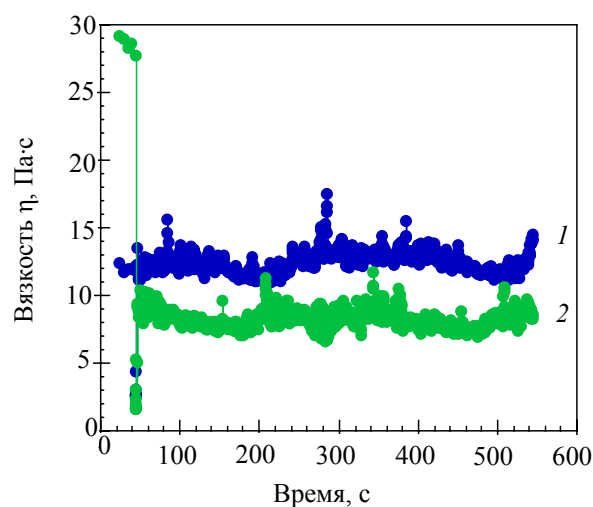


Рис. 2. Результаты испытания на тиксотропность в трех интервалах для образцов клеев ПВА: 1 – эталонный клей; 2 – клей ДФ 51/15 ВП

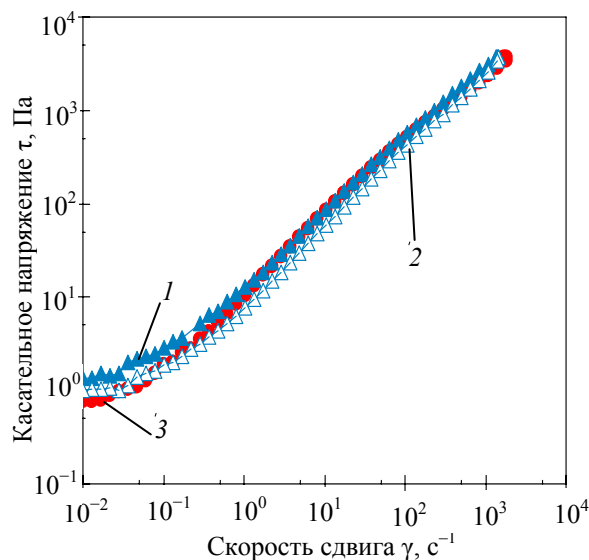


Рис. 3. Кривые течения ПВА-клеев, модифицированных древесной мукой (7%): 1 – модифицированный отечественный клей (кривая течения снята при нарастании скорости сдвига); 2 – модифицированный отечественный клей (кривая течения снята при уменьшении скорости сдвига); 3 – эталонный клей

Были проведены эксперименты по определению статического предела текучести τ_0 , или пластичности, прямым методом роста напряжения. Метод предполагает сдвиг жидкости во вращательном вискозиметре при линейно возрастающем от нулевого значения напряжений сдвига. Проводилось несколько измерений для каждого образца клея, затем найденные значения статического предела текучести усреднялись.

Согласно полученным данным, предел текучести для обоих клеев совпадает и отличается очень низкими значениями – порядка 1 Па. Таким образом, можно констатировать, что пластичные свойства у обоих исследованных образцов ПВА-клеев практически отсутствуют.

С учетом экспериментально полученных результатов сравнения реологических свойств ПВА-клеев задачей дальнейшей работы явился подбор различных модифицирующих добавок для отечественного клея, во-первых, с целью повышения его вязкости, во-вторых, – снижения тиксотропных свойств. В табл. 1 приведены модифицирующие добавки, которые применялись для достижения вышеуказанной цели.

Таблица 1

Состав образцов модифицированного клея

| № | Вид модифицирующей добавки | Концентрация модифицирующей добавки, мас. % |
|---|----------------------------|---|
| 1 | Чистый ПВА-клей | – |
| 2 | Na-КМЦ | 2,5 |
| 3 | Древесная мука | 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 10,0 |
| 4 | Жидкое стекло | 3,0; 6,0 |
| 5 | КМЦ порошковая | 1,5 |
| 6 | Бентонит | 3,0; 10,0 |
| 7 | Аэросил | 0,5; 0,7; 1,0 |

Для всех концентраций модифицирующих добавок проводились исследования по определению напряжения сдвига, а также испытания в трех интервалах для определения времени восстановления свойств материала после снятия нагрузки.

Результаты испытаний представлены только для 4 образцов клеевой композиции, т. к. они наиболее схожи по свойствам с эталоном.

Проведенная серия экспериментов позволила установить, что введение модифицирующей добавки в виде древесной муки в концентрации 7 мас. % позволяет решить и задачу увеличения вязкости отечественного клея и приближения ее к значениям финского клея, и задачу снижения тиксотропных свойств отечественного

клея, поскольку, как видно из рис. 3, кривые течения модифицированного клея, снятые как при нарастании, так и при убывании скорости сдвига, практически совпадают. Снижение тиксотропных свойств лидского клея также подтверждается данными 3-интервального теста, результаты которого приведены на рис. 4.

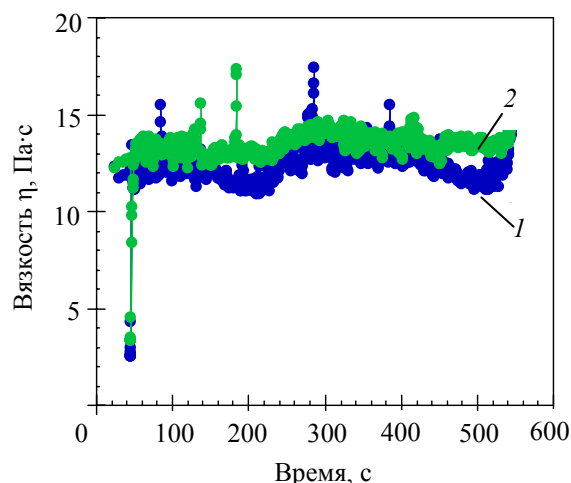


Рис. 4. Результаты испытания на тиксотропность в трех интервалах для образцов ПВА-клеев: 1 – эталонный клей; 2 – отечественный клей, модифицированный древесной мукой в количестве 7 мас. %

Из рис. 4 видно, что оба образца клея обладают примерно одинаковой вязкостью и отличаются отсутствием тиксотропных свойств, поскольку их вязкость не отличается до и после деформации.

Следующим материалом, который использовался для модификации отечественного клеевого материала, являлся аэросил. Согласно анализу экспериментальных данных, наиболее оптимальной является концентрация аэросила 0,7 мас. %. Введение аэросила не позволяет получить кривую течения, близкую к эталонному клею, поскольку аэросил, как известно, является добавкой, обладающей ярко выраженными тиксотропными свойствами, о чем свидетельствует гистерезис на кривых течения, снятых прямым и обратным методами (рис. 5), а также результаты 3-интервального теста (рис. 6), из которого видно, что модифицированные образцы клея восстанавливают первоначальную вязкость довольно медленно. Так, образец, содержащий 0,7 мас. % аэросила, через 1 мин восстанавливается на 60%, а на 90% восстанавливается через 4 мин. Однако именно благодаря своим ярко выраженным тиксотропным свойствам аэросил в клею, возможно, сможет помочь избежать проблемы вытекания клея на границе склеиваемых ламелей в штабелях заготовок.

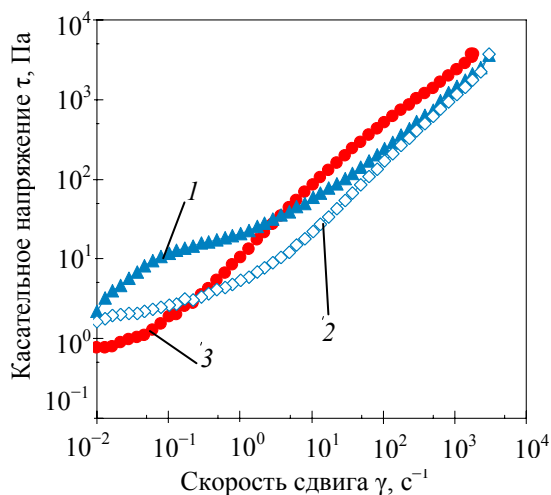


Рис. 5. Кривые течения ПВА-клеев, модифицированных аэросилом (0,7%): 1 – модифицированный отечественный клей (кривая течения снята при нарастании скорости сдвига); 2 – модифицированный отечественный клей (кривая течения снята при уменьшении скорости сдвига); 3 – эталонный клей

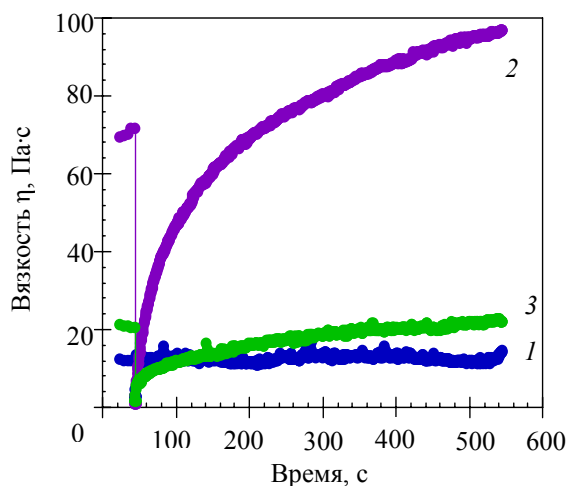


Рис. 6. Результаты испытания на тиксотропность в трех интервалах для образцов ПВА-клеев: 1 – импортный клей; 2 – отечественный клей, модифицированный аэросилом в количестве 1,0 мас. %; 3 – отечественный клей, модифицированный аэросилом в количестве 0,7 мас. %

На рис. 7 представлены кривые течения ПВА-клеев, модифицированных натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Na-КМЦ была выбрана в качестве модифицирующей добавки, поскольку, как известно, это безопасный и эффективный пластификатор, загуститель и стабилизатор. Концентрация подбиралась исходя из визуальной оценки консистенции клея. Экспериментальные данные (рис. 7) свидетельствуют, что вязко-пластичные свойства модифицированного Na-КМЦ

лидского клея резко отличаются от свойств эталонного клея. Во-первых, введение модификатора, обладающего гелеобразующими свойствами, привело к появлению у клея пластичных свойств: τ_0 находится на уровне 5–7 Па (без модификатора – менее 1 Па). При этом при высоких скоростях сдвига (свыше 200 Па) вязкость модифицированного клея близка к вязкости эталонного. Кроме того, Na-КМЦ приводит к усилению тиксотропных свойств клея (рис. 8).

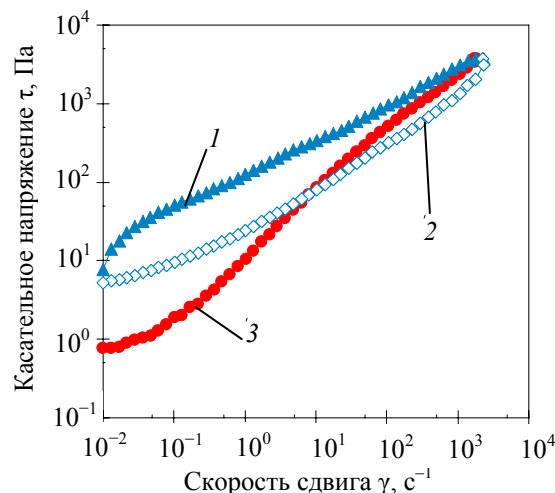


Рис. 7. Кривые течения ПВА-клеев, модифицированных Na-КМЦ (2,5%): 1 – модифицированный отечественный клей (кривая течения снята при нарастании скорости сдвига); 2 – модифицированный отечественный клей (кривая течения снята при уменьшении скорости сдвига); 3 – эталонный импортный клей

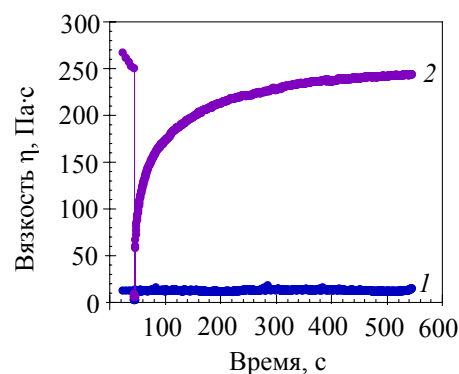


Рис. 8. Результаты испытания на тиксотропность в трех интервалах для образцов ПВА-клеев: 1 – эталонный клей; 2 – отечественный клей, модифицированный аэросилом в количестве 1,0 мас. %

Аналогичные исследования были проведены и для других материалов: бентонита и жидкого стекла. Установлено, что введение 10 мас. % бентонита позволяет получить кле-

вую композицию, соответствующую по свойствам импортному клеевому материалу.

Введение жидкого стекла в ПВА-клей в количестве 5 мас. % привело к мгновенному «створаживанию» клея, после интенсивного перемешивания клей оставался очень вязкой консистенции. С другой стороны, постепенное введение жидкого стекла (от 1 до 6 мас. %) привело к противоположному результату – вязкость клея снижалась. Данная клеевая композиция была исключена из дальнейших исследований.

Таким образом, для определения клеящих свойств модифицированных клеев были отобраны четыре образца:

- 1) ПВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП, модифицированная 7 мас. % древесной мукой;
- 2) ПВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП, модифицированная 0,7 мас. % аэросилом;
- 3) ПВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП, модифицированная 2,5 мас. % Na-КМС;
- 4) ПВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП, модифицированная 10 мас. % бентонита.

Для данных клеевых материалов были проведены испытания по определению прочности и водостойкости по европейской методике [1, 2]. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эксплуатационные показатели клеевых соединений, полученные с использованием модифицированных клеев

| Вид клея | Прочность при продольном скалывании, МПа |
|---|--|
| 7 сут в стандартной атмосфере | |
| ДФ51/15ВП | 9,10 |
| ДФ51/15ВП + 10% бентонит | 8,81 |
| ДФ51/15ВП + 0,7% аэросил | 10,9 |
| ДФ51/15ВП + 2,5% Na КМС | 11,15 |
| 7 сут в стандартной атмосфере 4 сут в воде при температуре (20±5)°С | |
| ДФ51/15ВП | 0,28 |
| ДФ51/15ВП + 10% бентонит | 0,12 |
| ДФ51/15ВП + 0,7% аэросил | 1,03 |
| ДФ51/15ВП + 2,5% Na КМС | 1,30 |
| 7 сут в стандартной атмосфере 4 сут в воде при температуре (20±5)°С 7 сут в стандартной атмосфере | |
| ДФ51/15ВП | 3,7 |
| ДФ51/15ВП + 10% бентонит | 2,9 |
| ДФ51/15ВП + 0,7% аэросил | 4,5 |
| ДФ51/15ВП + 2,5% Na КМС | 5,1 |

Следует отметить, что из эксперимента был исключен образец клеевого материала, модифицированного 7% древесной пыли. Это связано с тем, что уже на стадии нанесения возникли объективные причины невозможности равномерного нанесения клеевого материала.

Заключение. По результатам вышеприведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Испытанный клей марки ДФ 51/15 ВП производства ОАО «Лакокраска» имеет прочность склеивания, близкую к норме нагрузки D1, но низкую водостойкость (0,28 МПа вместо 2,0 МПа после выдержки в воде 4 сут).

2. Введение добавки бентонита в объеме 10% снижает прочность и водостойкость клеевого соединения. Вероятнее всего, бентонит выполняет лишь роль инертного наполнителя и в большом объеме ведет к уменьшению расхода клеящего вещества на единицу площади, что и снижает клеящие способности материала.

3. Аэросил повышает прочность клеевого соединения примерно на 20% и более чем в три раза повышает водостойкость. При прямом введении его расход аэросила требуется больший (в пересчете на сухой остаток), чем при введении его в виде водной суспензии (вероятнее всего, из-за худшего, в первом случае, распределения по массе клея).

4. Введение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы повышает прочность клеевого соединения на 23% и в 4,6 раза повышает водостойкость. Кроме того, несмотря на высокую вязкость, обладает однородной структурой, хорошо наносится на поверхность и практически не оказывает никакого влияния на изменение цвета клеевого шва после высыхания.

Литература

1. Классификация термопластичных клеев для древесины для применения не в производстве конструкционного силового бруса: DIN EN 204-2001. – Введ. 01.05.2001. – СЕН, 2001. – 5 с.

2. Клеи неконструкционные для дерева. Определение прочности склеивания продольных склеек испытанием на разрыв: DIN EN 205–2003. – Введ. 21.11.2002. – СЕН, 2003. – 10 с.

3. Вильнав, Ж.-Ж. Мир материалов и технологий техносфера: пер с фр. / Ж.-Ж. Вильнав. – М.: Техносфера. – 2007. – 381 с.

4. Малкин, А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев; пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2007. – 560 с.

Поступила 20.02.2013