

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

---

УДК 678.042

**А. Ф. Петрушеня**, аспирант (БГТУ);  
**М. М. Ревяко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

## ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложена возможность получения слоистых композиционных материалов на основе древесного шпона с использованием термопластичных пленочных связующих полиолефинового ряда и сополимера этилена с винилацетатом. Указан способ увеличения адгезии полимерных композиций к древесному наполнителю. Изучено влияние модификации на прочность композиционного материала. Приведены результаты испытаний физико-механических свойств композиционных материалов, полученных с использованием модифицированных пленок.

We propose the possibility of layered composite materials based on wood-veneer rium with the use of thermoplastic polyolefin film tie the series and a copolymer of ethylene with vinyl acetate. A method for increasing the adhesion of polymer compositions for wood filler. The effect of modification on the strength of the com-position of the material. The results of tests of physical and mechanical properties of the com-position of materials derived from the modified films.

**Введение.** В современном мире все большее значение приобретают композиционные материалы на основе полимерных связующих. Это связано с наличием у данных материалов особого комплекса свойств, удовлетворяющих требованиям конечного потребителя, что достигается за счет суммации качеств отдельных компонентов композиции, а также иногда за счет проявления эффекта синергизма.

Значительно выросло производство композиционных материалов на основе термопластов, где в качестве армирующих элементов или наполнителей используются стеклянные, углеродные и арамидные волокна. При этом все чаще наблюдается интерес в области создания композиционных материалов с использованием натуральных волокон, например древесных или волокон однолетних растений, а также слоистых древесных материалов. Такие композиционные материалы давно применяются в автомобильной промышленности, из них изготавливают приборные и дверные панели, спинки сидений и другие элементы автомобильного интерьера [1].

Способность термопластов размягчаться при нагревании расширяет технологические возможности формования изделий в сравнении с реактопластами. А то обстоятельство, что температура перехода термопластичных смол в вязкотекучее состояние относительно невысока, делает их подходящим связующим для натуральных волокон в композиционных материалах.

Таким образом, смесь из термопластов и древесных частиц или волокон может быть переработана методами, применяемыми в технологии полимеров: экструзией, литьем, прессованием [2].

Важное значение имеет также и процесс модернизации уже существующих методик получения композиционных материалов с целью замены устаревших полимеров более современными, экологичными в производстве и безопасными в дальнейшей эксплуатации в составе готового изделия.

Однако широко распространенные промышленно-выпускаемые термопласты полиолефинового ряда (полиэтилен, полипропилен) являются полимерами неполярными, и для увеличения адгезии между компонентами в слоистом композиционном материале авторами работы было предложено вводить в молекулы адгезивов функциональные группы, повышающие поверхностную энергию и гибкость молекул контактирующих фаз. Данный подход составляет основу разработки рецептур клеев и процессов подготовки субстратов к склеиванию или нанесению покрытий.

**Основная часть.** Для исследования свойств композиционного материала на основе пленок функционализированных полиолефинов и древесного шпона были выбраны следующие полимеры: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 ГОСТ 16337, полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки PE 4FE 69

ТУ 6-11-00206368-25, полипропилен (ПП) марки PP1500J ТУ 2211-136-05766801, а также композиции с повышенными адгезионными характеристиками, модифицированные прививкой дикарбоновой кислоты марки ПФ-7 ТУ РБ 03535279.015-97. В качестве модифицированных композиций были применены клеевые композиции на основе функционализированного полиэтилена высокого давления (ККФПЭВД1, ККФПЭВД2), клеевая композиция на основе сополимера этилена с винилацетатом (ККСЭВА), клеевая композиция на основе функционализированного сополимера этилена с винилацетатом (ККФСЭВА).

Прочность готового изделия определяется в основном явлением адгезии приведенных в контакт соединяемых компонентов.

Эти компоненты составляют основу образующегося в результате молекулярного (т. е. по всей межфазной площади) контакта адгезионного соединения и называются субстратами, а вещества, обеспечивающие соединение субстратов – адгезивами [3]. В нашем случае субстратом является березовый древесный шпон толщиной 1,5 мм, полученный согласно ГОСТ 99, а адгезивом – термопластичный пленочный материал.

Учитывая сложность методов определения адгезии и ее зависимость от многих факторов, в работе приняты за показатель прочности соединения такой параметр, как адгезионная прочность, которая может быть определена достаточно простыми разрушающими методами, в частности методом определения предела прочности при сдвиге по клеевому слою.

С целью определения оптимальных условий получения композиционного материала данного вида был спланирован и проведен активный многофакторный эксперимент.

В качестве предмета исследования выступил процесс прессования композиционного материала, в котором изменяемыми входными параметрами были выбраны температура прессования ( $^{\circ}\text{C}$ ), давление прессования (МПа) и толщина слоя связующего (мкм).

Давление прессования образцов изменялось в интервале 1,0–1,8 МПа, интервал температур прессования выбирался в зависимости от типа полимера и его температуры плавления (температуры стеклования для аморфных полимеров или температуры плавления кристаллической фазы для кристаллизующихся полимеров). Однако следует отметить, что верхняя граница интервалов ( $200^{\circ}\text{C}$ ) выбрана исходя из того, что при температурах выше указанной в древесине активно протекают химические реакции, приводящие к деструкции компонентов древесины. В табл. 1 приведены интервалы варьирования независимых управляемых переменных.

Адгезионную прочность клевого соединения контролировали по методу определения прочности при сдвиге по ГОСТ 14759. Сущность метода заключается в установлении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

Результаты экспериментов по определению предела прочности при сдвиге показали, что увеличение температуры и давления приводит к увеличению адгезионной прочности, а характер зависимости представляет собой возрастающую кривую с точкой насыщения, после которой дальнейшее увеличение температуры и давления не приводит к значительному изменению адгезионной прочности.

Таблица 1

**Интервалы изменения параметров эксперимента**

Полимер	Параметр		
	Температура $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Давление $p$ , МПа	Толщина пленки $\delta$ , мкм
ПЭВД	110–150	1,0–1,8	50–250
ПЭНД	180–200		90–360
ПП	170–200		85–255
ККФПЭВД1	180–200		150–250
ККФПЭВД2	180–200		150–250
ККСЭВА	170–190		150–250
ККФСЭВА	180–200		150–250

Это объясняется тем, что процесс формирования межфазного адгезионного контакта в значительной мере определяется площадью контактов фактического  $S_n$  и максимального (молекулярного)  $S_m$ . Формирование контакта ускоряется повышением давления и времени контакта, а также снижением вязкости адгезива, например при увеличении температуры или снижении молекулярной массы макромолекул полимера. Достижению  $S_m$  препятствует развитость микрорельефа поверхности субстрата, а также сопротивление граничащих с последней слоев адгезива, особенно существенное в случае расплавов полимеров из-за неньютоновского характера их реологического поведения. Скорость установления межфазного контакта определяется величиной образуемого каплей адгезива на субстрате краевого угла  $\theta$ . Продолжительность достижения  $S_m$  в реальных соединениях субстратов, полученных с помощью полимерных адгезивов, достигает  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  ч. Ее можно уменьшить интенсификацией затекания адгезива в микровпадины на поверхности субстрата и вытеснения воздуха из впадин с деформацией микровыступов, а также повышением подвижности молекул адгезива [4].

Таблица 2

## Результаты оптимизации

Материал	Температура, °С	Толщина пленки, мкм	Давление, МПа	Прочность при сдвиге, МПа
ПЭВД	150	250	1,8	1,9
ПЭНД	200	360	1,8	2,8
ПП	190	170	1,8	4,0
ККФПЭВД1	170	250	1,8	3,2
ККФПЭВД2	180	250	1,8	4,1
ККСЭВА	190	200	1,8	4,8
ККФСЭВА	180	250	1,8	3,6

Точка насыщения на зависимостях адгезионной прочности от параметров прессования соответствует равновесному значению  $S_m$ . При его достижении образуется соединение, разрушаемое под действием механической нагрузки по наиболее слабому элементу (обычно адгезиву). При этом наблюдается когезионный характер разрушения.

Менее вероятно разрушение по межфазной границе. Оно реализуется при наличии на взаимодействующих поверхностях загрязняющих их продуктов, образующихся вследствие недостаточной очистки адгезива и субстрата или деструкции фаз в процессе их контактирования.

На практике критерием оптимальности условий образования адгезионных соединений являлось обеспечение их высокой долговечности и когезионного характера разрушения [5].

По результатам экспериментальных исследований были найдены оптимальные значения технологических параметров получения слоистого композиционного материала, представленные в табл. 2.

Взаимодействие контактирующих поверхностей между неполярными адгезивами и полярным субстратом реализуют преимущественно Ван-дер-Вальсовы взаимодействия или водородные связи. Однако в случае использования в качестве адгезивов функционализированных или клеевых композиций, содержащих в своем составе функциональные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами компонентов целлюлозы, создаются предпосылки для протекания на границе раздела фаз реакций обмена или присоединения химической связи, чем и объясняется значительное увеличение адгезионной прочности соединения. У образцов, полученных с применением модифицированных пленок, отчетливо наблюдается когезионный характер их разрушения.

В ряду ПЭВД, ПЭНД, ПП наблюдается увеличение прочности при сдвиге. Это объясняется тем, что прочность адгезионных соединений определяется не только межфазным взаимодействием, но и деформационными свойствами самих адгезивов и субстрата и возникающими в них при адгезионном контакте напряжениями. Химические, физические и эксплуатационные

свойства полиэтилена зависят от плотности и молекулярной массы полимера, а потому различны для разных видов полиэтилена. Сравнительный анализ характеристик ПЭНД и ПЭВД показывает, что ПЭНД, вследствие более высокой плотности, имеет более высокие прочностные показатели. Прочность при растяжении для ПЭВД составляет 11,3 МПа. Для ПЭНД этот показатель больше в 2 раза. Прочность ПП в 3 раза больше, чем у ПЭВД, и составляет 34 МПа.

Сополимер этилена с винилацетатом представляет собой высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам. Его получают методом, аналогичным методу производства полиэтилена высокого давления. СЭВА превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах. Свойства СЭВА зависят, главным образом, от содержания винилацетата (5–30 вес. %). С повышением содержания винилацетата уменьшаются твердость, теплоустойчивость, кристалличность (разрушающее напряжение при растяжении), в то время как плотность, эластичность, прозрачность и адгезия увеличиваются. Для того чтобы сохранить прочность полимера и получить композицию с высокой адгезией, нами было принято решение использовать сополимер с содержанием винилацетата 5–7%, подвергая полимер дополнительно модификации прививкой дикарбоновой кислоты.

Следует отметить, что ожидаемый результат увеличения прочности клевого соединения с введением модифицирующих добавок нивелируется низкими реологическими характеристиками полимерной композиции, представленными в табл. 3.

Таблица 3

## Показатель текучести расплава

Материал	Условия (кгс/°С)	ПТР, г/10 мин
ПЭВД	2,16/190	2,0
ПЭНД	21,6/190	10,0
ПП	2,16/230	3,1
ККФПЭВД1	5/190	0,09
ККФПЭВД2	2,16/190	2,0
ККСЭВА	2,16/190	4,8
ККФСЭВА	5/190	0,5

Получено, что клеевая композиция функционализированного сополимера этилена с винилацетатом показывает результаты на 25% ниже по сравнению с клеевой композицией сополимера этилена с винилацетатом. Аналогичный результат можно наблюдать и в случае значительного различия в показателях текучести расплава для клеевых композиций на основе ПЭВД. Увеличение вязкости создает большие сопротивления течению расплава и препятствует его затеканию в пористую структуру древесины, тем самым снижая фактическую площадь контакта, а следовательно, и адгезионную прочность соединения.

На основании результатов табл. 2 был выбран материал клеевой композиции сополимера этилена с винилацетатом для изучения свойств композиционного слоистого материала, таких как предел прочности при скалывании, предел прочности при изгибе, предел прочности при растяжении.

Результаты механических испытаний образцов композиционного материала на основе древесного шпона и пленки из клеевой композиции сополимера этилена с винилацетатом, полученного прессованием, представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Прочностная характеристика композиционного материала**

Свойство	Значение
Предел прочности при растяжении, МПа	36,4
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	76,5
Предел прочности при скалывании по клеевому слою, после вымачивания 24 ч	1,3

Стандартное значение предела прочности при растяжении вдоль волокон для фанеры марки ФК, ФСФ толщиной от 3,0 до 6,5 мм не менее 30 МПа. Стандартное значение предела прочности при статическом изгибе вдоль волокон наружных слоев для фанеры марки ФК, ФСФ толщиной от 7 до 30 мм не менее 25 МПа. Стандартное значение предела прочности при

скалывании по клеевому слою для фанеры ФК после вымачивания в течение 24 ч для березового шпона не менее 1,5 МПа [6].

**Заключение.** Получение качественных слоистых композиционных материалов на основе термопластов возможно, если в качестве адгезивов применять экструзионные марки (ПТР от 2 до 6) полимерных композиций на основе функционализированных полиолефинов или сополимера этилена с винилацетатом, содержащих в своем составе функциональные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами, входящими в состав древесины, образуя прочные связи полимер – древесина. Таким адгезивом может послужить клеевая композиция на основе сополимера этилена с винилацетатом. Разработанный на его основе экологически чистый древесно-полимерный композиционный материал по свойствам соответствует фанере общего назначения для внутреннего применения и может быть рекомендован для получения экологичных изделий общего назначения и применяться в мебельной промышленности.

### Литература

1. Древотермопласт [Электронный ресурс] / Инжиниринг оборудования. – М., 2010. – Режим доступа: [http://recyclers.narod.ru/10\\_1.htm](http://recyclers.narod.ru/10_1.htm). – Дата доступа: 24.03.2010.
2. Расплавы полимеров как адгезивы конструкционных материалов: обзор. инф. / сост. Г. В. Бережная, Д. Ф. Каган, НИИТЭХИМ, НПО «Пластик». – М.: НИИТЭХИМ, 1977. – 35 с.
3. Басин, В. Е. Адгезионная прочность / В. Е. Басин. – М.: Химия, 1981. – 208 с.
4. Дерегин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерегин, Н. А. Короткова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 327 с.
5. Вакула, В. Л. Физическая химия адгезии полимеров / В. Л. Вакула, Л. М. Притыкин. – М.: Наука, 1984. – 286 с.
6. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона лиственных пород: ГОСТ 3916.1–96. – Введ. 14.08.1996. – М.: ЦНИИФ: СТАНДАРТ-ИНФОРМ, 2008. – 26 с.

Поступила 19.03.2012