

УДК 678.7

**М. М. Ревяко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**А. Ф. Петрушеня**, аспирант (БГТУ);**В. В. Яценко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ШПОНА И ТЕРМОПЛАСТОВ**

В статье рассмотрены вопросы создания слоистых композиционных материалов на основе древесного шпона с использованием в качестве связующего полиолефиновых пленок. Рассмотрены проблемы совмещения компонентов, различающихся по природе. Поставленные цели по созданию композиционных материалов достигаются модификацией полимерного связующего. Проведена оценка адгезионных свойств по измерению краевого угла смачивания и адгезионной прочности, определены их зависимости от концентрации модифицирующих добавок.

The questions of laminated composite materials based on wood veneer with polyolefin films used as a binder are presented in article. The problems of ingredients of different in nature combining are presented there too. Established goals for creating composite materials are achieved by modification of the polymer matrix. Adhesion evaluation by measuring the contact angle and adhesive strength proposed, and have been dependence of parameters on the concentration of modifying agents have been carried out.

**Введение.** В настоящее время создание полимерных композиционных материалов является актуальной задачей промышленности. В этом классе материалов особое место занимают армированные материалы на основе слоистых древесных наполнителей. Данные материалы отличаются хорошим внешним видом, экологической безопасностью, неограниченностью отечественного сырья.

С технической точки зрения широкое использование таких материалов проблематично ввиду того, что древесина является полярным материалом с высокой поверхностной энергией, значения которой могут варьироваться в зависимости от состава и структуры [1], а полиэтилен обладает низкой поверхностной энергией.

Актуальной задачей современных технологий является модификация крупнотоннажных термопластов, в частности полиэтилена, веществами, обладающими способностью повышать поверхностную энергию слабого граничного слоя в композиционном материале.

Целенаправленное модифицирование полимерного связующего веществами, увеличивающими адгезионную прочность, является эффективным способом регулирования свойств композитов на основе полиолефинов.

**Основная часть.** В данной работе изучались адгезионные свойства слоистого композиционного материала на основе древесного шпона и полиэтилена. Полиэтилен вводился в виде пленки, модифицированной на стадии получения добавками на основе модифицированной канифоли. Повышающие липкость материала вещества представляют собой уникальный класс материалов, имеющих низкую молекулярную массу и представляющих собой смолopodobные

материалы с определенными температурами стеклования и размягчения, часто более высокими, чем комнатная температура. Именно такое сочетание свойств делает эти материалы пригодными для использования в рецептурах клеев-расплавов. Смолы, повышающие липкость, обычно получают из природных продуктов или нефтяных фракций. Эти материалы классифицируются в зависимости от материалов, которые принимают участие в их синтезе [2].

Известные вещества, повышающие липкость, являются производными абиетиновой кислоты канифоли. Кислоты канифоли получают в виде побочного продукта переработки древесины, например смолы камеди, древесной смолы и таллового масла. Абиетиновая кислота сама может использоваться в качестве вещества, повышающего липкость, однако в большинстве случаев этот материал химически модифицируют различными способами. Непредельность абиетиновой кислоты приводит к окислению и обесцвечиванию. Эту проблему можно исключить гидрированием двойных связей. Кислота канифоли используется также в этерифицированном виде. Обычно абиетиновую кислоту этерифицируют глицерином или пентаэритритом для получения материалов с более высокой температурой размягчения.

Модифицирующая добавка должна быть совместима с исходным полимером, так как в противном случае может происходить нежелательное фазовое разделение в процессе хранения или нанесения клея. Совместимость модифицирующих добавок с основным полимером можно оценить по изменению физико-механических характеристик композиции, таких как прочность и относительное удлинение при растяжении. Другим важным критерием при выборе

добавки является ее летучесть при температуре плавления. При несоблюдении этого критерия могут происходить нежелательные потери продукта. Поэтому модифицирующие добавки выбирались исходя из того, что их температуры плавления или размягчения находятся в интервале температур плавления полиэтилена (примерно 105°C).

Из известных способов получения полимерных композиций с улучшенными адгезионными свойствами наиболее часто встречается способ получения модифицированных полиолефинов путем прививки малеинового ангидрида (МА) [3–6]. Известные способы включают стадию прививки МА на полипропилен или полиэтилен с применением органических пероксидных или содержащих диазогруппы инициаторов, диспергируемых в расплав полиолефина вместе с МА.

В нашей работе в качестве модифицирующих добавок, повышающих липкость, были использованы производные на основе диспропорционированной канифоли и канифоли, модифицированной малеиновым ангидридом:

– КД – продукт взаимодействия канифоли с диэтилтриамином (температура размягчения 79–83°C, кислотное число 66);

– ГГКМА – продукт взаимодействия канифоли с гексиламином и гексанолом (вязкий продукт, кислотное число 129);

– ОКМА – модифицированный аддукт канифоли и малеинового ангидрида (температура размягчения 90°C);

– ГГКМА – продукт взаимодействия канифоли с гексиламином и малеиновым ангидридом (вязкий продукт).

По нашему мнению, полученные из лесохимического сырья добавки способны обеспечивать необходимый уровень взаимодействия с компонентами древесины, в том числе с лигнином, за счет наличия в их структуре кислотной группы и терпеноидного фрагмента. В свою очередь наличие в структурах модифицирующих добавок алифатического радикала различной длины позволит обеспечить совместимость добавки с макромолекулами полиэтилена.

Наиболее простой метод определения поверхностной энергии твердого тела основан на измерении краевого угла смачивания. Этим же методом оценивают смачиваемость поверхности субстрата расплавом адгезива. При измерениях краевого угла смачивания каплю жидкости наносят на поверхность твердого тела. В случае клеев-расплавов метод усложняется тем, что даже в расплавленном состоянии полимер имеет большую вязкость. В работе авторами была предпринята попытка решить эту проблему заменой высокомолекулярного полиэтилена

его аналогом – неполярным полиэтиленовым воском марки ПВ-200, который в сравнении с полимером обладает более низкой молекулярной массой и в расплавленном состоянии может быть нанесен в виде капли на поверхность субстрата.

Метод определения краевого угла смачивания включает следующие стадии. Навеска полиэтиленового воска ПВ-200 смешивается с модифицирующими добавками (ОКМА, КД, ГГКМА, ГГКМА) в количестве до 7% и получается расплав путем нагревания с постоянным перемешиванием навески на песчаной бане до полного расплавления компонентов (рис. 1, а). С помощью стеклянной палочки наносятся капли на поверхность шпона с высоты 10 мм (рис. 1, б).

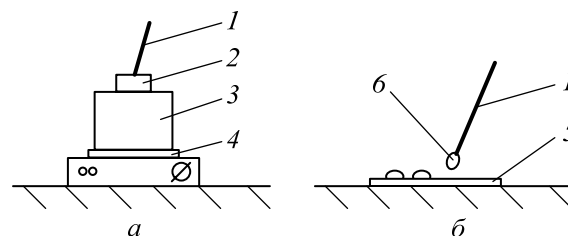


Рис. 1. Схема нанесения капли при определении краевого угла смачивания: 1 – стеклянная палочка; 2 – термостойкий стакан; 3 – песчаная баня; 4 – электрическая плитка; 5 – шпон; 6 – капля

Исследуемые образцы фотографировались с фокусным расстоянием 500 мм, используя эффект макросъемки, с выравниванием поверхности раздела фаз субстрат – газ в горизонтальную линию кадровой рамки фотоаппарата.

Для определения краевого угла смачивания воспользовались пакетом MatLab, в котором обрабатывались полученные фотографии. Определялось уравнение границы капли, которое достаточно достоверно описывается эллиптической кривой второго порядка и имеет вид

$$a_{22}y^2 + 2a_{12}xy + 2a_{13}x + 2a_{23}y + a_{33} = 0.$$

Коэффициенты  $a_{ij}$  в уравнении эллипса находились с помощью функции, представленной в работе [7].

Угол смачивания определяется из тангенса угла наклона касательной в точке раздела трех фаз  $(x_1, y_1)$  по уравнению

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}}{a_{12}x_1 + a_{22}y_2 + a_{23}}.$$

Результат работы программы для случаев, когда адгезив смачивает (а) и не смачивает (б) поверхность субстрата, можно оценить по рис. 2.

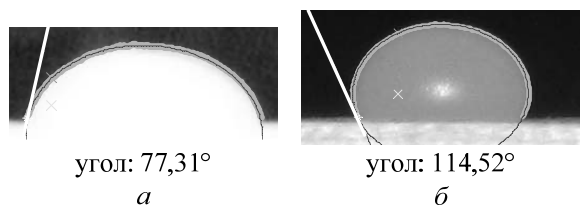


Рис. 2. Примеры определения краевого угла смачивания модифицированным (а) и немодифицированным (б) воском ПВ-200

Все использованные в работе добавки изменяют поверхностную энергию полимерного связующего, увеличивая смачиваемость древесного шпона. Наилучший эффект смачивания достигается при введении модифицирующих добавок ГГКМА, ГККМА и ОКМА в количестве 7%, при этом краевой угол смачивания снижается в 1,5 раза. При значительно меньшем (1–3%) введении добавки КД можно достигнуть эффекта снижения угла смачивания в 1,4 раза (рис. 3).

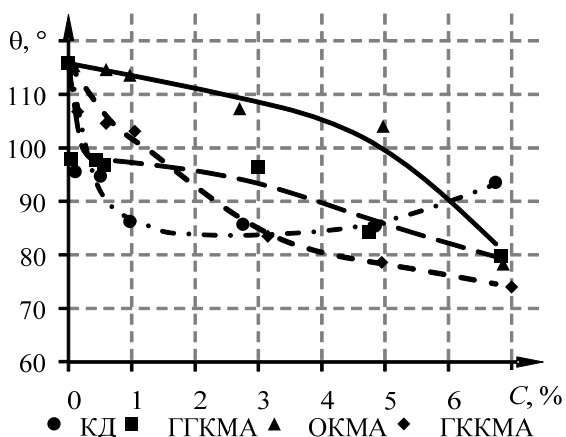


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания ( $\theta$ ) от концентрации ( $C$ ) модифицирующей добавки в ПВ-200

Прочность адгезионных соединений определяется не только смачивающей способностью и вязкостью адгезива, но и деформационными свойствами адгезивов и субстратов (различными в объеме и в приповерхностных слоях фаз) и возникающими в них при адгезионном контакте напряжениями.

По прочностным показателям также можно судить о совместимости модифицирующих добавок с полимером, как отмечалось выше. В ходе работы проводилось изучение влияния модифицирующих добавок на основе канифоли на прочностные свойства полиэтиленовых полимерных композиций марки 15803-020 (рис. 4).

Полимерные композиции получали вальцеванием при 150°C с последующим прессованием в пленочные образцы при 170°C.

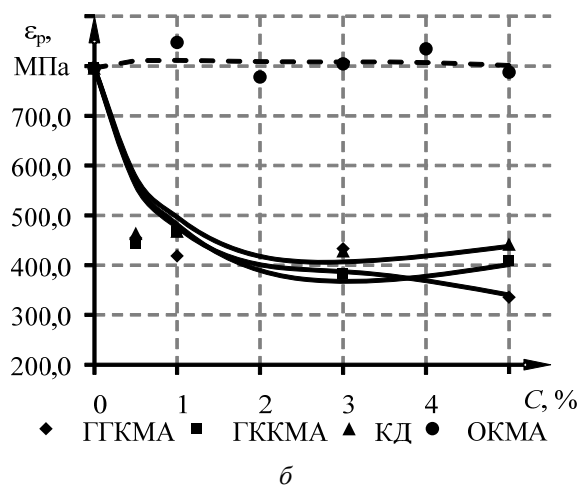
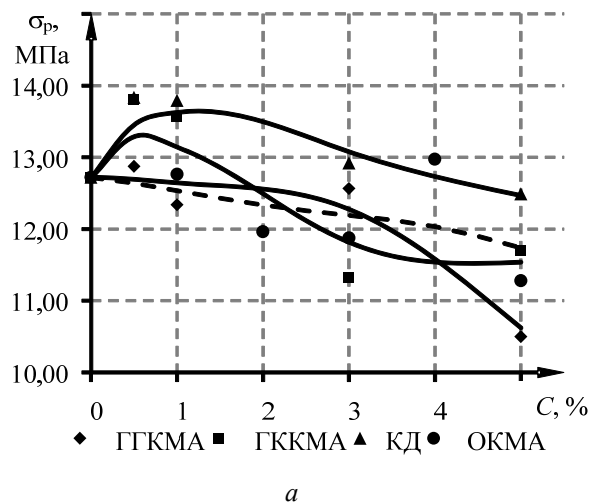


Рис. 4. Прочность (а) и относительное удлинение (б) при растяжении модифицированных пленок

Все представленные добавки имеют сложный характер влияния на прочность при растяжении модифицированных полиэтиленовых пленок, однако прослеживается тенденция к снижению прочностных свойств. Для добавок КД и ГГКМА зависимости прочности проходят через локальный максимум при концентрациях 0,5–1,0%.

Вводимые добавки, повышающие липкость и адгезионные свойства, по своей природе могут быть отнесены к пластификаторам ввиду их невысокой молекулярной массы. Введение пластификаторов в полимер ускоряет его упорядочение из-за изменения свободного объема кристаллизующейся системы и увеличения кинетической гибкости макромолекул, что приводит к некоторому увеличению прочности при растяжении [8]. Не обладая термодинамической совместимостью с полимером, модификаторы локализируются в межструктурной области полимеров, что способствует повышению плотности упаковки надмолекулярных структур, снижению подвижности проходных цепей макромолекул в неупорядоченных зонах. Такое распределение модификатора

в полимере может приводить к снижению относительного удлинения при растяжении, что согласуется с результатами работы [9, 10].

Хорошая совместимость с полимером наблюдается у модифицирующей добавки ОКМА, остальные добавки обладают достаточной эксплуатационной совместимостью, так как относительное удлинение при растяжении составляет на уровне 400%, а прочность при растяжении сохраняется выше значения в 11,3 МПа.

За величину, характеризующую адгезию, учитывая сложность методов ее определения и непрямую зависимость от многих факторов, в работе приняли такой параметр, как адгезионная прочность, которая может быть определена достаточно простыми разрушающими методами, в том числе по ГОСТ 14759. Результаты определения адгезионной прочности по методу определения прочности при сдвиге на образцах, склеенных внахлест, представлены на рис. 5.

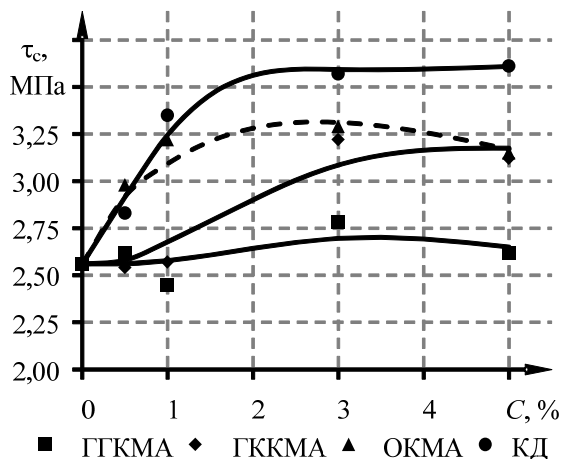


Рис. 5. Зависимость прочности при сдвиге ( $\tau_c$  от концентрации (С) модифицирующей добавки

Из графика видно, что для всех модифицирующих добавок максимум адгезионной прочности достигается уже при концентрации модифицирующей добавки, равной 3%. При этом добавка ГТКМА практически не увеличивает адгезионную прочность клеевого соединения. Наилучший эффект наблюдается у добавки КД, но так же могут быть использованы добавки ОКМА и ГТКМА, которые дают эффект увеличения адгезионных свойств на 29 и 17% соответственно.

**Заключение.** С учетом того, что добавка ОКМА в количестве 3% приводит к увеличению адгезионной прочности и незначительно ухудшает физико-механические свойства полимерной композиции, она может быть

рекомендована для получения клеевой основы для модификации полиэтиленовой пленки при производстве слоистых композиционных материалов на основе шпона и термопластов.

### Литература

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
2. Рязанова, Т. В. Продукты переработки терпеноидов живицы / Т. В. Рязанова, Г. В. Тихомирова, И. С. Почкутов // Рос. хим. журнал. – Т. XLVIII, № 3. – 2004. – С. 95–107.
3. Ламинированный материал и способ его получения: пат. 2040404, Рос. Федерация, МПК В32В15/08 / П. Д. Хейес, Н. Д. Миддлтон; заявитель Карнауд Металбокс ПЛС. – № 4614273/05; заявл. 05.06.1989; опубл. 25.07.1995.
4. Композиционный материал: пат. 2074208, Рос. Федерация, МПК С08L97/02, С08L97/02, С08L23:26 / Н. С. Ениколопов, В. П. Волков, Л. О. Бунина, С. Н. Зеленецкий, М. Д. Сизова, Н. Ю. Артемьева; заявитель Институт синтетических полимерных материалов РАН. – № 93037034/04; заявл. 21.07.1993; опубл. 27.02.1997.
5. Способ модификации (со)полимеров этилена: пат. 2115665, Рос. Федерация, МПК С08F255/00, С08F222/06 / Г. Принчиотта, С. Делфино; заявитель Эникем С.п.А. – № 93048542/04; заявл. 30.07.1993; опубл. 20.07.1998.
6. Maleated high acid number high molecular weight polypropylene of low color: пат. 7683134, US, МПК С08F255/02, С08F8/46 / Т. D. Roberts, S. W. Сое; заявитель Eastman Chemical Company. – № 12/176641; заявл. 21.07.2008; опубл. 23.03.2010.
7. Fitzgibbon, A. Direct Least Square Fitting of Ellipses / A. Fitzgibbon, M. Pilu, R. B. Fisher // IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence. – 1999. – Vol. 21, No. 5. – P. 476–480.
8. Манделькерн, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькерн. – Л.: Химия, 1966. – 336 с.
9. Нечитайло, Н. А. Окисление и стабилизация / Н. А., Нечитайло, П. И. Санин // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1972. – Т. 14, № 7. – С. 1491–1495.
10. Исследование влияния специфики межфазного взаимодействия на долговременную прочность и разрушение композиций полиэтилена с бутилкаучуком / Р. М. Алигулиев [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1992. – Т. 34, № 4. – С. 3–8.

Поступила 27.02.2013