

**Солонинка В.Р.**  
Національний лісотехнічний  
університет України  
**Кшивецький Б.Я.**  
Національний лісотехнічний  
університет України

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА СТРУКТУРУ КЛЕЙОВИХ ПЛІВОК СФОРМОВАНИХ КОМПОЗИЦІЯМИ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛАЦЕТАТНИХ ДИСПЕРСІЙ**

УДК 674.028.9

Наведені результати досліджень з вивчення впливу високих температур на структуру клейових плівок отриманих з модифікованих і немодифікованої клейових композицій на основі полівінілацетатної (ПВА) дисперсії марки ПВАД-51П. На основі аналізу хімічних і структурних перетворень зроблено висновки щодо можливостей їх використання для склеювання деревини та деревинних матеріалів у виробках, які можуть експлуатуватись за різних температур оточуючого середовища.

**Ключеві слова:** деревні матеріали, клейові плівки, склеювання, температура.

**Постановка проблеми.** В меблевому, столярному та інших виробництвах деревообробної промисловості для формування з'єднань деревини і деревинних матеріалів широкого розповсюдження набули клеї. Більшість сучасних клейових композицій класифікують або за природою походження, або за їх здатністю забезпечувати певні технологічні, експлуатаційні чи екологічні вимоги. Якщо до недавнього часу відповідність властивостей клеїв та з'єднань на їх основі екологічним і санітарним нормам не були визначальними факторами під час їх вибору, то за умови постійного підвищення таких вимог, за останні десятиліття спостерігається суттєве розширення сфер застосування вододисперсійних клеїв, які поступово заміщують термореактивні і органорозчинні клеєві матеріали. Одними з найбільш розповсюджених вододисперсійних клеїв є композиції на основі ПВА дисперсій.

Широкому розповсюдженню клейові композиції на основі ПВА дисперсій завдячують високим адгезійним характеристикам до найрізноманітніших матеріалів, основними серед яких є: деревина і матеріали на її основі (папір, картон, лущений і струганий шпон...); натуральні і синтетичні тканини; натуральна і штучні шкіри; керамічні вироби; матеріали на основі бетонних сумішей; штучні і натуральний камені та інші мінеральні речовини [1,2].

З'єднання на основі ПВА нерозчинні в аліфатичних вуглеводнях, бензині, гасі, скипидарі, гліцерині і мінеральних маслах [8], а також володіють високою біологічною стійкістю. Крім того, ПВА дисперсії та клеї на їх основі утворюють еластичні плівки, а сформовані з їх допомогою з'єднання, володіють хорошою стійкістю до динамічних навантажень. Компонентний склад ПВА дисперсій в порівнянні з органорозчинними композиціями, сприяє їх високій життєздатності, а також пожежо- і вибухобезпечності.

Для систематизації номенклатури термопластичних клеїв, до яких відносяться і ПВА дисперсії, використовують європейський стандарт EN 204:2001 «Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications». Згідно даного стандарту термопластичні клеї за експлуатаційними характеристиками поділяють на чотири класи довговічності: від D1 (для формування з'єднань, які будуть експлуатуватися у сухих внутрішніх приміщеннях, за умов, що вміст вологи у деревині не перевищує 15%) до D4 (для експлуатації у внутрішніх приміщеннях в яких клейові з'єднання можуть піддаватися довготривалому впливу води і високої вологи повітря, а за умови забезпечення відповідного захисно-декоративного покриття можуть використовуватися і за межами приміщень). Оскільки хімічною промисловістю України випускаються здебільшого клейові

композиції, що відповідають класу довговічності D1 і D2, то з'єднання на їх основі мають низьку стійкість до впливу води і вологи, а також високих температур, що суттєво обмежує сфери їх застосування. Тому для покращення експлуатаційних властивостей з'єднань деревини і деревинних матеріалів утворених клеями на основі ПВА дисперсій застосовують найрізноманітніші методи модифікування, від введення цільових добавок до суміщення з іншими клейовими композиціями [3,6]. Проте незважаючи на велику кількість результатів досліджень в більшості робіт мало уваги приділяється вивченню впливу агресивних середовищ, чільне місце серед яких займають температурні режими експлуатації, на властивості та структуру клейових плівок.

Тому, **метою даної роботи** є дослідження впливу високих температур на клейові плівки, які сформовані з модифікованих і немодифікованої ПВА дисперсій, шляхом вивчення хімічних перетворень їх складу за допомогою спектральних досліджень пропускнуої здатності клейових плівок у ІЧ-спектрі.

**Матеріали та методи досліджень.** За базову композицію для проведення випробувань обрано дисперсію ПВАД-51П вітчизняного виробництва пластифіковану дибутилфталатом виготовлену відповідно до ТУ У 24.3-25101682-010-2004. Для модифікування базової композиції застосовували реактив Фентона (окисно-відновний комплекс з сульфату заліза (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) і пероксиду водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 35%)) в сукупності з водним розчином полівінілового спирту (ПВС), або суміш 30%-вих водних розчинів азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) і нітрату алюмінію ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ). Для зняття інфрачервоних спектрів в діапазоні хвильових чисел  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  застосовувався спектрофотометр «Specord-M80» (виробництва Karl Zeiss, Jena, Німеччина). Формування взірців для виконання спектральних досліджень здійснювалося шляхом відливання плівок товщиною  $0,1\text{--}0,2\text{ мм}$ .

Для встановлення зміни хімічного складу та структури клейових плівок перед зняттям ІЧ-спектрів частину взірців витримували 12 год в термошафі за температури навколишнього середовища  $+60^\circ\text{C}$ . Отримані результати спектральних досліджень порівнювали з даними, отриманими при вивченні контрольних взірців.

**Виклад основного матеріалу.** Для оцінювання властивостей клеїв і з'єднань на їх основі після виконання операцій з модифікування можна використовувати руйнівні і неруйнівні методи досліджень [5]. Якщо руйнівні методи досліджень є більш придатними для комплексного аналізу експлуатаційних характеристик клейових з'єднань, то неруйнівні, серед яких є і методи ІЧ-спектроскопії, доцільно застосовувати для вивчення структури і властивостей самих клейових плівок, що дозволить більш глибоко зрозуміти перетворення, які відбуваються в них і продовжити роботу з подальшого удосконалення властивостей досліджуваних клейових композицій.

Під час аналізу механізмів формування ПВА дисперсіями з'єднань деревини і деревинних матеріалів встановлено, що важливе значення для забезпечення їх високої міцності має збільшення кількості точок контакту, а також збільшення енергії хімічних зв'язків, основними серед яких є водневі [4,7]. Якщо проаналізувати теплостійкість клейових з'єднань деревини сформованих ПВА дисперсіями, то її незадовільні показники в першу чергу обумовлені лінійністю структури основних плівкоутворювачів – ПВА і ПВС [8,9]. Тому аналіз ІЧ-спектрів в першу чергу спрямований на визначення зміни частки функціональних груп здатних до формування водневих зв'язків.

На першому етапі, для отримання початкових даних, випробування проводилися на полімерних плівках сформованих базовою композицією марки ПВАД-51П. Результати визначення пропускнуої здатності плівок до і після 12 год витримання в термошафі за температури навколишнього середовища  $+60^\circ\text{C}$  наведені на рис. 1.

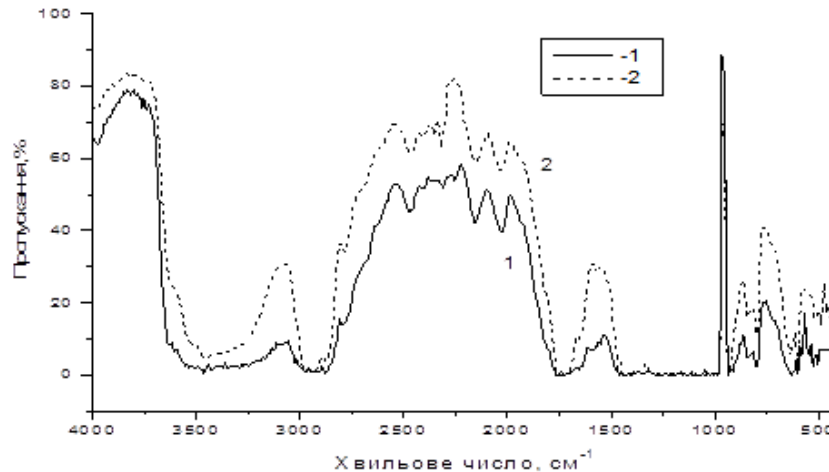


Рисунок 1 – ІЧ-спектри пропускної здатності клейових плівок сформованих з ПВАД-51П: 1 – контрольні взірці; 2 – взірці витримані в термошафі 12 год за температури +60°C.

З аналізу графічних залежностей 1 і 2 (рис.1) можна зробити висновок, що для плівок сформованих з ПВАД-51П поряд із зростанням пропускної здатності в межах цілого спектру аналізованих хвильових чисел спостерігається поява плеча неасоційованих ОН-груп при  $3700\text{ см}^{-1}$  і значне зменшення ширини смуг поглинання в області  $3700\text{-}3300\text{ см}^{-1}$  (валентні коливання зв'язаних функціональних груп ( $-\text{OH}$ ) полівінілового спирту та асоційованих молекул води з максимумом при  $3450\text{ см}^{-1}$ ). Це відповідає зменшенню частки асоційованих спиртових груп ( $-\text{OH}$ ), що також підтверджується звуженням напівширини сумарної смуги поглинання при значенні хвильових чисел  $3700\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ .

Окрім того, при розгляді спектральних залежностей за значень хвильових чисел  $3100\text{-}3000\text{ хв}^{-1}$  спостерігається зростання пропускної здатності плівок витриманих в термошафі за температури  $+60^\circ\text{C}$ . Оскільки дана зона смуги поглинання зумовлена наявністю в суміші ( $=\text{C}-\text{H}$ ) груп ароматичного ядра дибутилфталату, то можна зробити висновок, що кількість пластифікатора в плівках після випробувань також зменшується.

Таким чином можна зробити висновок, що в результаті нагрівання клейових плівок сформованих з ПВАД-51П відбувається необоротне руйнування частини водневих зв'язків, що на практиці буде спричиняти зменшення міцності сформованих з'єднань деревини і деревинних матеріалів. Разом з тим, процес нагрівання також сприяє інтенсифікації процесу випотівання пластифікатора, що негативно впливатиме на експлуатаційні показники сформованих з'єднань.

При порівнянні результатів спектральних досліджень клейових плівок сформованих з ПВАД-51П модифікованої окисно-відновним комплексом – реактивом Фентона та водним розчином ПВС (див. рис.2) чи комплексом з азотної кислоти та нітрату алюмінію (див. рис.3) встановлено, що зміна поглинаючої здатності до і після витримання в термошафі є менш вираженою, ніж для взірців з немодифікованої дисперсії.

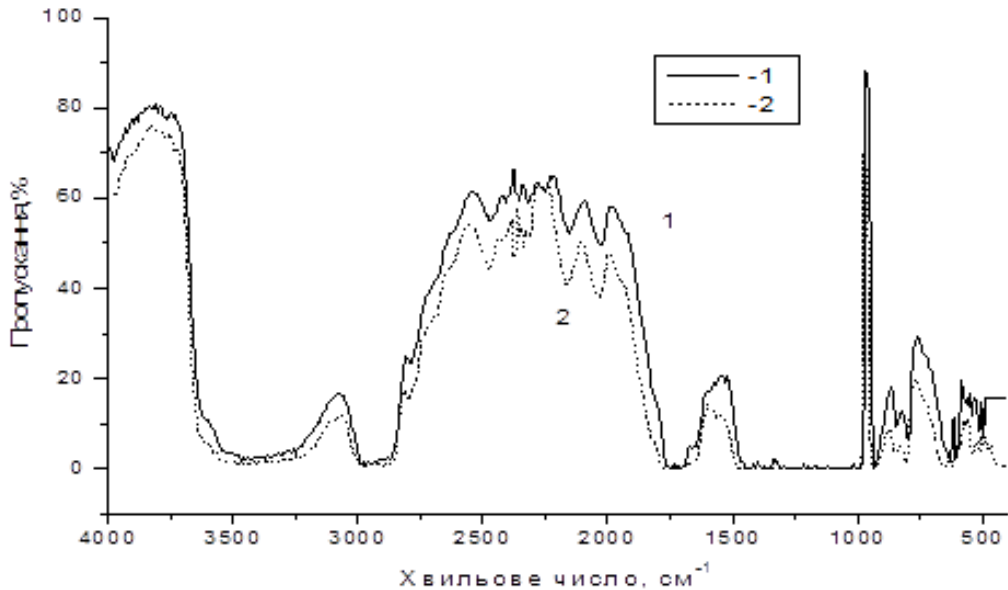


Рисунок 2 – ІЧ-спектри пропускної здатності клейових плівок сформованих з ПВАД-51П модифікованої реактивом Фентона і ПВС: 1 – контрольні зрізи; 2 – зрізи витримані в камері 12 год за температури +60°C.

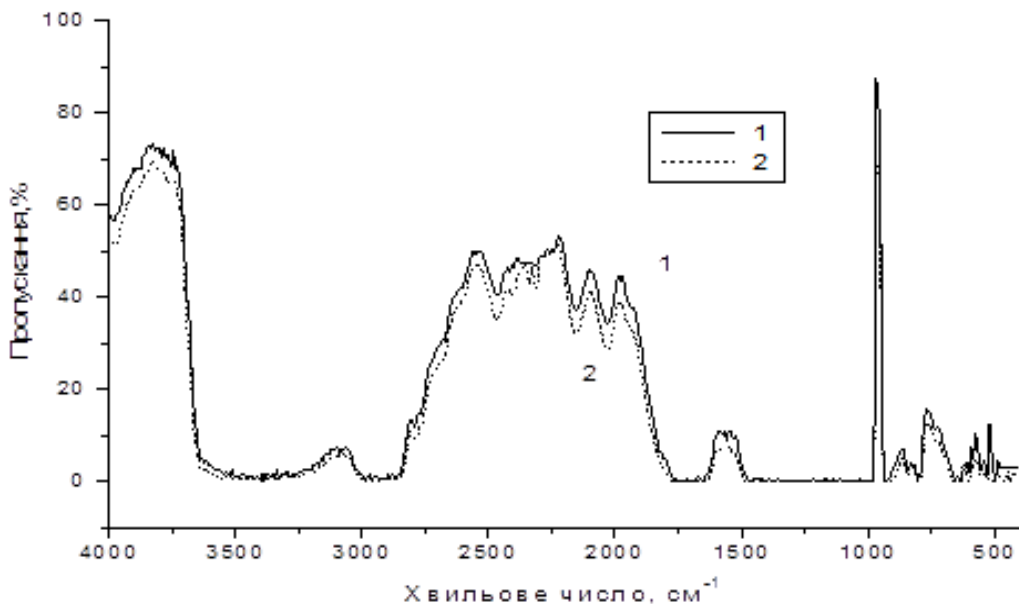


Рисунок 3 – ІЧ-спектри пропускної здатності клейових плівок сформованих з ПВАД-51П модифікованої азотною кислотою (HNO<sub>3</sub>) та нітратом алюмінію (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>): 1 – контрольні зрізи; 2 – зрізи витримані в камері 12 год за температури +60°C.

Порівняння графічних залежностей 1 і 2 (рис.2,3) для модифікованих ПВА дисперсій засвідчило, що зміни пропускної здатності після витримання в термошафі за температури +60°C практично не відбуваються, а вміст кількості асоційованих і неасоційованих гідроксильних і карбонільних ланок навіть збільшується. Тобто плівки сформовані з модифікованих ПВА дисперсій більш стійкі до впливу підвищених температур, ніж плівки з немодифікованої композиції, а відносний вклад асоційованих молекул води в утворення міжмолекулярних зв'язків спостерігається в меншій мірі.

Окрім того, у зв'язку з стабільністю структури до і після випробувань можна зробити висновок, що нагрівання плівок сформованих модифікованими ПВА дисперсіями не призводить до інтенсифікації процесів випотівання дибутилфталату. Це повинно позитивно впливати на властивості сформованих такими композиціями з'єднань деревини

і деревинних матеріалів, адже наявність пластифікатора в достатній кількості запобігатиме розвитку термічних напружень, а також забезпечуватиме велику еластичність клейових плівок.

**Висновки.** На основі аналізу результатів досліджень з визначення пропускну здатності клейових плівок сформованих з ПВАД-51П до і після витримання в термошафі за температури +60°C було встановлено, що під час нагрівання відбуваються необоротні процеси з руйнування водневих зв'язків. Окрім того, разом із зменшенням кількості асоційованих гідроксильних груп спостерігаються процеси випотівання пластифікатора. На практиці це спричинятиме збільшення жорсткості плівок і зменшення їх еластичності за рахунок послаблення рухливості ланок полімеру-основи (ПВА). Описані вище процеси спричинятимуть збільшення жорсткості і крихкості плівок, накопичення надлишкових термічних напружень в клейовому шві, що також супроводжуватиметься різким зменшенням міцності з'єднань деревини і деревинних матеріалів під час їх нагрівання.

На основі аналізу результатів досліджень з визначення пропускну здатності клейових плівок сформованих ПВАД-51П модифікованою реактивом Фентона і ПВС або сумішшю азотної кислоти і нітрату алюмінію встановлено, що оскільки за дії високих температур не спостерігається суттєвої зміни їх пропускну здатності, то вони є більш стійкі до обезводнення та руйнування водневих зв'язків, ніж плівки з немодифікованої ПВА дисперсії. Це означає, що з'єднання деревини і деревинних матеріалів на основі таких клейових композицій володіють кращою стійкістю до впливу підвищених температур ніж на основі базової ПВА дисперсії. Тобто, саме модифіковані реактивом Фентона і ПВС чи кислотно-соляним комплексом ПВА дисперсії слід використовувати для формування з'єднань деревини і деревинних матеріалів у виробі, котрі під час експлуатації можуть зазнавати короткочасних впливів підвищених температур.

### **Література**

1. Blackley D.C. Polymer Latices, Vol. 3 / D.C. Blackley – Springer Science & Business Media, 1997. – 655 p.
2. Ebnesajjad S. Adhesives Technology Handbook: 3-rd edition / Sina Ebnesajjad, Arthur H. Landrock – William Andrew, 2014. – 432 p.
3. Tito Zanetta, Fabio Chiozza (2013) Wood adhesive compositions. Patent WO 2013057214 A1.
4. Зигельбойм С.Н. Термопластичные клеи в производстве мебели. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 104 с.
5. Михайлівська Г.Є., Панов. В.В. Клеї для склеювання деревини. – Львів: Афіша, 2003. – 176 с.
6. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. – Л.: Химия, 1983 – 176 с., ил.
7. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. – М.: Химия, 1985. – 144 с.
8. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т.1. / Гл. ред. В.А.Каргин. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – 1224 с.
9. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т.2. / Гл. ред. В.А.Каргин. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – 1032 с.

V.R. Solonyuka, B.Ya. Kshyvetsky **Temperature effect on the structure of adhesive films formed by PVA dispersion-based composition**

The results of studies of high temperatures effect on the structure of adhesive films formed by modified and non-modified polyvinyl acetate dispersion-based adhesives (PVAD-51P trademark) are given. By analysing chemical and structural transformations have been made conclusions about the possibilities of modified glue use for bonding wood and wood materials in products that can be treated at different ambient temperatures.

**Keywords:** wood materials, adhesive films, bonding temperature/

**References**

1. Blackley D.C. Polymer Latices, Vol. 3 / D.C. Blackley – Springer Science & Business Media, 1997. – 655 p.
2. Ebnesajjad S. Adhesives Technology Handbook: 3-rd edition / Sina Ebnesajjad, Arthur H. Landrock – William Andrew, 2014. – 432 p.
3. Tito Zanetta, Fabio Chiozza (2013) Wood adhesive compositions. Patent WO 2013057214 A1.
4. SN Zygielbojm Thermoplastic adhesives in the manufacture of furniture. - M.: The forest industry, 1978. - 104 p.
5. Mihaylivska G.C., Panov. VV Klei for skleyuvannya Derevinny. - Lviv: Afisha, 2003. - 176 p.
6. Rosenberg ME Polymers based on vinyl acetate. - L.: Chemistry, 1983 - with 176, il.
7. AS Freidin Polymer adhesives water. - M.: Chemistry, 1985. - 144 p.
8. Encyclopedia of polymers. V 3 t. T.1. / Ch. Ed. V.A.Kargin. - M.: Soviet en-tsiklopediya, 1972. - 1224 p.
9. Polymers Encyclopedia. V 3 t. V.2. / Ch. Ed. V.A.Kargin. - M.: Soviet en-tsiklopediya, 1974. - 1032 p.