FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 30, 1999

BADANIA MODYFIKOWANYCH KLEJÓW TOPLIWYCH (HM) NA BAZIE KOPOLIAMIDÓW ZA POMOCĄ ANALIZY TERMOGRAWIMETRYCZNEJ

Barbara Gos

Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii Drewna
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Badano właściwości klejów HM modyfikowanych wybranymi substancjami. Pomiary przeprowadzono przy zastosowaniu termograwimetrii (TG) w warunkach dynamicznych i izotermicznych. Określono wytrzymałość na ścinanie i odporność termiczną spoin z klejów HM.

Słowa kluczowe: polimer termoplastyczny, kopoliamid, modyfikator, klej HM, termograwimetria (TG), wytrzymałość spoiny

WSTĘP

Dzięki prowadzonym badaniom dynamicznie rozwija się produkcja nowych typów klejów HM, co osiąga się w głównym stopniu poprzez stosowanie szerokiej gamy termoplastycznych polimerów oraz środków pomocniczych. Sprawia to, że oferowane obecnie przez różnych producentów kleję HM charakteryzują się urozmaiconymi właściwościami aplikacyjnymi, co rozszerza w znaczący sposób możliwości ich stosowania do różnych operacji technologicznych w przemyśle drzewnym (Anonim 1994). Od kilku lat w Polsce obserwuje się stały wzrost zapotrzebowania na kleje HM. Przyczyn tego zjawiska należy dopatrywać się w dynamicznym rozwoju gospodarki, w szczególności branży meblarskiej oraz papierniczej. Na uwagę zasługuje fakt, iż wcześniej opracowane kleje na bazie kopoliamidów (KPA), poddane wielogodzinnemu ogrzewaniu w temperaturach roboczych obniżały swoje właściwości fizykomechaniczne (Gos i in. 1998). Podjęto przeto prace doświadczalne nad modyfikacją klejów HM na bazie KPA. Nadrzędnym celem pracy były badania właściwości zmodyfikowanych klejów HM wybranymi substancjami za pomocą analizy termograwimetrycznej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do wyrobu klejów HM użyto jako podstawowego środka wiążącego, spełniającego funkcję szkieletową dwa kopolikaproamidy charakteryzujące się różnymi temperaturami mięknienia (KPA-1 – 203°C; KPA-3 – 177°C) i składem (KPA-1 – kaprolaktam oraz jedna heksasól; KPA-3 – kaprolaktam i dwie heksasole). Oprócz bazowego środka wiążącego użyto: koplimer etylenu i octanu winylu (EVA), zawierający w swym składzie ok. 40% grup octanowych, kalafonię, wypełniacz mineralny wapniowo-magnezowy (calfix), antyutleniacz (Irganox 1095 firmy CIBA) i wosk polietylenowy(WO/16). Substancjami modyfikującymi był Permalyn (ester propanotriolu i kwasów żywicznych kalafonii) – zamiennik kalafonii oraz poliamid Euromelt 2096 (temperatura mięknienia wg DIN 52 011 wynosiła 97±5°C) – zamiennik kopolimeru etylenu i octanu winylu (Gos i Fichtel 1998). W tabeli 1 przedstawiono skład badanych klejów HM wraz z przyjętym ich oznakowaniem. Stapianie składników i ich homogenizację prowadzono w klasyczny sposób w topielniku umieszczonym w elektrycznym płaszczu grzejnym w temperaturze 220±10°C.

Tabela 1

Table 1

Skład i oznakowanie klejów HM

Composition and marking of the HM glues

Oznakowanie receptur klejowych Marking of glue recipes	Udział składników kleju [%] Percentage of components in glue [%]							
	Kopoliamid Copolyamide	Kalafonia Rosin	Permalyn	EVA	Euromelt	Wypełniacz Filler	Antyutleniacz Antioxidant	Wosk Wax
KPA-1-P	31,0	-	36,0	10,0	-	21,0	1,0	1,0
KPA-1-E		36,0	-	-	10,0			
A-II		36,0	-	10,0	-			
KPA-3-P		-	36,0	10,0	-			
KPA-3-E		36,0	-	-	-10,0			
B-II		36,0	-	10,0	-			

Zakres pracy obejmował:

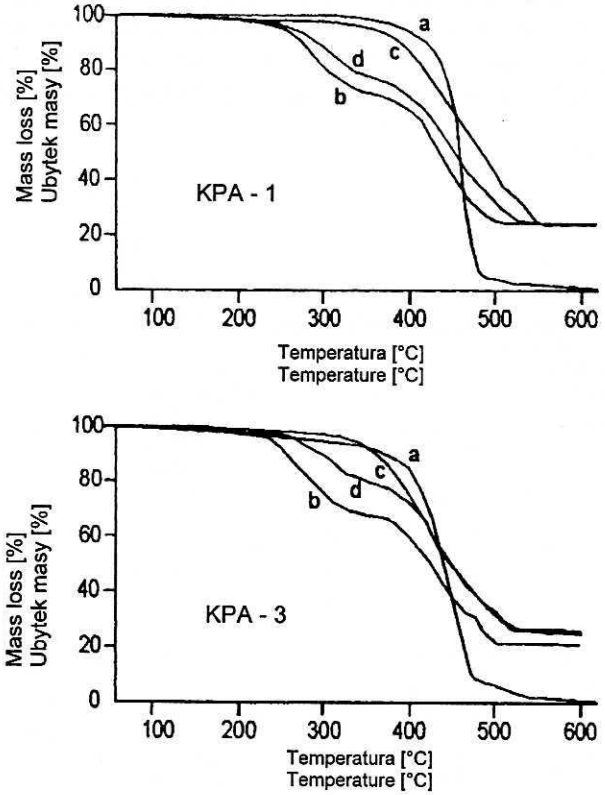
– Badanie termoodpomości polimerów KPA jak również klejów HM przy zastosowaniu metody TG w warunkach dynamicznych – liniowego wzrostu temperatury. Pomiary termograwimetryczne przeprowadzono w aparacie TGS-1 firmy Perkin-Elmer w atmosferze powietrza. Próbki o masie 5-10 mg ogrzewano z szybkością 20°C/min do całkowitego ich rozkładu w temperaturze 550-600°C. Z krzywych TG wyznaczono dla polimerów bazowych i klejów HM wskaźniki stabilności termicznej oraz ubytek masy w temperaturze 180, 200 i 220°C.

– Określenie termoodpomości polimerów bazowych i klejów HM w warunkach izotermicznych przeprowadzono dla próbek HM o masie ok. 5-20 mg, w atmosferze powietrza w temperaturze 225°C w czasie 210 min. Z krzywych TG obliczono ubytek masy próbek po czasie odpowiednio 10, 20, 30, 40, 50,60,120,180 i 210 min.

– Określenie wytrzymałości spoin na ścinanie oraz ich odporności termicznej w temp. 220±10°C (wg ZN-80/MPCh/TF-2809).

WYNIKI BADAŃ

Jak wynika z danych literaturowych o termoodporności klejów HM decydują nie tylko polimery bazowe, lecz także inne składniki w nich zawarte (Proszyk i Sochański 1995, Proszyk, Krystofiak i Lis 1998, Gos i in. 1998, Gos i Fichtel 1998).



Rys. 1. Termogramy TG bazowych kopoliamidów KPA-1 i KPA-3 (a) oraz klejów HM A-II i B-II (b), KPA-1-P i KPA-3-P (c) , KPA-1-E i KPA-3-E (d). Oznakowanie wg tabeli 1

Fig. 1. Thermograms TG basic kopolyamides KPA-1 and KPA-3 (a) ,and HM glues A-II and B-II (b), KPA-1-P and KPA-3-P (c) , KPA-1-E and KPA-3-E (d). Marking acc. to Table 1

Wyniki badań nad termoodpomością polimerów bazowych i klejów HM na podstawie przebiegów krzywych TG (rys.1) przedstawiono w tabelach 2 i 3. Wskaźniki stabilności termicznej dla badanych zmodyfikowanych klejów wskazują, że zarówno początek ubytku masy (T_o) jak również jego 5% ubytek (T_5) zachodzi dla badanych klejów niezależnie od polimeru bazowego (KPA-1, KPA-3) w przybliżonej temperaturze pomimo, że większą odpornością na degradację termiczną charakteryzuje się polimer bazowy KPA z jedną heksasolą (Gos, Piaskiewicz i Parys 1998). Wyższą temperaturą przy 5% ubytku masy charakteryzowały się kleje o oznakowaniu KPA-1-P i KPA-3-P, niezależnie od polimeru bazowego, zmodyfikowane Permalynem (325-345°C). Natomiast dla klejów HM zmodyfikowanych Euromeltem temperatura 5% ubytku masy wynosiła 250-255°C. Kleje HM bez modyfikatora (A-II i B-II) charakteryzowały się niższą zarówno temperaturą T_o (160-180°C) jak i T_5 (225-230°C). Na uwagę zasługuje fakt, że ubytek masy określony w temperaturach 180, 200 i 220°C był mniejszy dla klejów zmodyfikowanych Permalynem i Euromeltem na bazie KPA-3 niż dla kleju bez modyfikatora (B-II) i samego polimeru. Natomiast dla polimeru bazowego KPA-1, który został uznany w badaniach Gos, Fichtela i Kozakiewicza 1997 za bardziej odporny na degradację termiczną zależności tej nie zaobserwowano.

Tabela 2

Table 2

Wskaźniki stabilności termicznej polimerów bazowych (KPA-1, KPA-3) i klejów HM
Thermal stability indices of basic polymers (KPA-1, KPA-3) and HM glues

Oznakowanie receptur klejowych (wg tabeli 1) Marking of glue recipes (acc.to Table 1)	Temperatura [°C] Temperature [°C]				
	T_o	T_5	180	200	220
			Ubytek masy [%] Mass loss [%]		
KPA-1	140	390	1,1	1,6	1,9
KPA-1-P	120	325	0,4	0,8	1,1
KPA-1-E	100	255	0,5	1,1	2,0
A-II	180	225	0	0,6	1,2
KPA-3	100	270	2,3	3,2	3,6
KPA-3-P	110	345	0,8	1,1	1,2
KPA-3-E	140	250	0,4	0,8	2,0
B-II	160	230	1,2	2,1	4,1

T_o – temperatura początku ubytku masy
T_o – temperature of the begining of the mass loss
T_5 - temperatura przy 5% ubytku masy
T_5 – temperature of 5% mass loss

W tabeli 3 podano ubytek masy próbek klejów HM ogrzewanych w temperaturze 225°C. W funkcji czasu ogrzewania następował ubytek masy badanych klejów niezależnie od polimeru bazowego (KPA-1, KPA-3). Przy czym najmniejszy ubytek masy

zaobserwowano dla klejów zmodyfikowanych Permalynem, natomiast największy dla klejów opracowanych bez udziału wybranych modyfikatorów (Gos, Piaskiewicz i Parys 1998). Warto nadmienić, że Proszyk i Sochański (1995) na podstawie przeprowadzonych badań uszeregowali substancje na bazie kalafonii i jej pochodnych przydatnych do produkcji meblarskich klejów HM w następującej kolejności: Permalyn 5110 > kalafonia 3A > Baltol CG-7.

Tabela 3

Table 3

Ubytek masy polimerów bazowych (KPA-1, KPA-3) oraz klejów HM w czasie ogrzewania
Mass loss of basic polymers (KPA-1. KPA-3) and HM glues in heating time

Rodzaj kleju (wg tabeli 1) Kind of the glue (acc. to Table 1)	Czas ogrzewania w temperaturze 225°C [min] Heating time in temperature 225°C [min]								
	10	20	30	40	50	60	120	180	210
	Ubytek masy [%]						Mass loss [%]		
KPA-I-P	2,0	2,3	2,5	2,8	3.0	3,0	3,8	4,0	4,5
KPA-I-E	3,9	5,3	6,9	7,4	8,0	8,5	10,1	10,6	10,6
A-II	5,3	8,6	11,6	13,2	14,6	15,9	18,9	19,9	20,2
KPA-3-P	1,6	1,9	2,0	2,2	2,5	2,7	3,6	4,7	5,2
KPA-3-E	3,4	4,2	4,5	4,5	5,0	5,9	9,3	10,0	10,8
B-II	3,8	6,7	8,1	9,5	11,4	12,4	17,1	19,0	20,0

Wyniki badań wytrzymałości spoin w czasie termicznego starzenia klejów HM przedstawiono w tabeli 4 (Gos i Fichtel 1998). Na uwagę zasługuje fakt, iż wytrzymałość spoin nie ulegała znaczącemu obniżeniu w czasie procesu termicznego starzenia się kleju KPA-1-P, co jest zgodne z uzyskanymi rezultatami badań analizy TG. Natomiast klej KPA-3-P już po 2 h ogrzewania charakteryzował się wysoką lepkością, co uniemożliwiało jego stosowanie, mimo dobrych wskaźników stabilności termicznej (tabela 2 i 3).

Zastosowany do wyrobu klejów HM jako modyfikator poliamid (Euromelt), zamiennik kopolimeru EVA, pomimo korzystniejszych wskaźników stabilności termicznej, nie spełnił oczekiwanych wymagań. Właściwości spoin klejów HM w funkcji czasu i temperatury ogrzewania ulegały obniżeniu niezależnie od zastosowanego polimeru bazowego. Porównując wyniki wytrzymałości spoin z klejów zmodyfikowanych Euromeltem (KPA-1-E i KPA-3-E) z klejami A-II i B-II (Gos, Fichtel i Kozakiewicz 1997) stwierdzono, że korzystniejszym modyfikatorem dla kopoliamidów jest kopolimer EVA.

Tabela 4

Table 4

Wpływ rodzaju modyfikatora na wytrzymałość spoin na ścinanie (R_t) dla klejów HM w czasie ich termicznego starzenia

Influence of the kind the modifiers on the shearing strength of glue lines (R_t) for HM glues during heat ageing time

Rodzaj kleju (wg tabeli 1) Kind of the glue (acc. to Table 1)	Czas starzenia w temperaturze 220°C [h] Ageing time in temperature 220°C [h]									
	0		1		2		3		4	
	R_t [MPa]	υ [%]	R_t [MPa]	υ [%]	R_t [MPa]	υ [%]	R_t [MPa]	υ [%]	R_t [MPa]	υ [%]
KPA-I-P	3,4	19	4,7	19	4,1	14	5,0	19	4,1	26
KPA-I-E	3,2	12	1,9	13	1,4	15	1,2	19	1,3	24
A-II	4,1	7	4,5	19	3,2	19	2,6	21	2,3	13
KPA-3-P	4,4	13	4,8	16	4,0	19	-	-	-	-
KPA-3-E	4,2	12	3,9	13	3,6	20	2,1	9	1,7	21
B-II	4,7	11	4,2	18	3,8	28	3,5	14	3,1	17

υ - współczynnik zmienności

υ - coefficient of variation

WNIOSKI

1. Kleje HM zmodyfikowane Permalynem niezależnie od polimeru bazowego charakteryzowały się większą termoodpomością, a 5% ubytek masy zachodził w wyższej temperaturze (325-345°C) w porównaniu z klejami zmodyfikowanymi Euromeltem (250-255°C) czy też bez modyfikatora (225-230°C).
2. Najmniejszy ubytek masy stwierdzono dla klejów HM zmodyfikowanych Permalynem, zaś największy dla klejów niemodyfikowanych.

Praca wpłynęła do Redakcji w czerwcu 1999

LITERATURA

Anonim (1994): Schmelzklebstoffe in der Holzverarbeitung. Holz -u. Möbelind. 9: 962-963.

Gos B., Fichtel M., Kozakiewicz P. (1997): Wpływ udziału antyutleniacza na proekologiczne właściwości klejów topliwych na bazie poliamidów. 11 Konferencja Naukowa WTD SGGW nt.: Drewno- Materiał ekologiczny. Warszawa: 235-242.

Gos B., Fichtel M. (1998): Wpływ wybranych modyfikatorów na właściwości aplikacji klejów topliwych (HM) na bazie kopoliamidów. 12 Konferencja Naukowa WTD SGGW nt: Technologia Drewna – Innowacyjność Badań w Przemyśle i Nauce. Warszawa: 217-223.

Gos B., Fichtel M., Daniluk R., Ojdana P. (1998): Ocena przydatności wybranych krajowych polimerów termoplastycznych do produkcji meblarskich klejów HM. Przemysł Drzewny 49(5): 10-12.

Gos B., Piaskiewicz M., Parys T. (1998): Wpływ rodzaju kopoliamidu na właściwości klejów topliwych (HM): Fol. Forest. Polonica. Ser. B 29: 133-143.

Proszyk S., Sochański Z. (1995): Ocena przydatności kalafonii i wybranych jej pochodnych do produkcji meblarskich klejów topliwych. Mat. VII Sesji Naukowej nt. Badania dla meblarstwa. Wyd. AR w Poznaniu: 71-79.

Proszyk S., Krystofiak T., Lis B. (1998): Study of some thermal properties of HM adhesives. Fol. Forest. Polonica. Ser. B 29: 155-163.

STUDY ON MODIFIED COPOLYAMIDE BASED HOT MELT ADHESIVES WITH THE USE OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Summary

Permalyne-modified HM adhesives, independently on base polymers (KPA-1, KPA-3), were more heat resistant, and 5% mass decrement proceeded in higher temperature (325-345°C) in comparison with unmodified HM adhesives (225-230°C). It was found that during thermal-accelerated ageing of adhesive based on KPA-1 modified with Permalyne, shearing strength reduction was not significant.

Praca wykonana w:
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii Drewna
02-528 Warszawa, ul.Rakowiecka 26/30
POLAND