

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»
(УГЛТУ)

Кафедра автоматизации и инновационных технологий

Е.И. Стенина

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ СМОЛЫ И КЛЕИ НА ИХ ОСНОВЕ

Методические указания по выполнению лабораторных работ
по курсу «Технология и оборудование клееных материалов и плит»
студентами всех форм обучения по направлению 35.03.02
«Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих
производств»

Екатеринбург
2020

Печатается по рекомендации методической комиссии ИЛБ
Протокол № 2 от 03.10. 2019

Рецензент – профессор кафедры АИТ, д-р техн. наук Гороховский А.Г.

Редактор Е.Л. Михайлова

Оператор компьютерной верстки Е.Н. Дунаева

Подписано в печать 30.11.2020		Поз. 20
Плоская печать	Формат 60x84 1/16	Тираж 10 экз.
Заказ №	Печ. л. 1,63	Цена руб. коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Сектор оперативной полиграфии РИО УГЛТУ

ВВЕДЕНИЕ

Желание освободиться от негативных свойств древесины, сохранив при этом ее полезные качества, привело к созданию древесных материалов, получаемых на основе технологий склеивания. Склеивание – крайне эффективный способ, позволяющий получать крупногабаритные изделия, а также новый продукт с заданными эстетическими и прочностными характеристиками из низкокачественного и маломерного сырья. Кроме этого, возможно проведение ремонта и реставрации изделий.

Синтетический клей впервые был получен в 1912 г. В настоящее время химическая промышленность выпускает большой ассортимент синтетических смол, которые образуют клеевые соединения, обладающие высокой скоростью склеивания, прочностью и биостойкостью в отличие от ранее использовавшихся клеев растительного и животного происхождения. Самыми дешевыми из синтетических смол являются карбамидо-формальдегидные.

Клеем называется конечный продукт, полученный добавкой в смолу технологически важных компонентов (обязательно отвердителя, а также, возможно, наполнителя, пластификатора, стабилизатора и т.п.). Клей является составной частью клеевых материалов, поэтому от его вида и свойств зависят характеристики конечного продукта.

Качество склеивания – основной показатель клеевых материалов, который зависит от физико-химических характеристик смолы, рецептуры клеевой композиции, технологии ее приготовления.

В производственных условиях обязательно проводят предварительные испытания поступающих смол и клеевых материалов, в ходе которых определяются их основные свойства и устанавливается соответствие нормам.

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СМОЛ И КЛЕЕВ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1. Теоретические основы

Высокие требования, предъявляемые к клеям, инициировали применение в клеевых композициях синтетических смол. Синтетические смолы (полимеры) состоят из большого числа повторяющихся звеньев молекул, молекулярная масса которых может изменяться от нескольких тысяч до нескольких миллионов единиц. Они представляют собой смесь компонентов, близких по составу, но отличающихся длиной молекул.

В свою очередь, синтетические смолы получают на основе реакций поликонденсации и полимеризации.

Так, **поликонденсационные смолы** получают в результате взаимодействия двух и более низкомолекулярных веществ, когда получают новое высокомолекулярное соединение и простые продукты (вода, аммиак, хлористый водород и др.). Последние в дальнейшем удаляются, что делает реакцию необратимой. Образовавшееся новое вещество по своему составу резко отличается от исходных компонентов. Поликонденсационными смолами являются *карбамидоформальдегидные (КФ), фенолоформальдегидные, фенолорезорциноформальдегидные (ФРФ)*.

В результате реакции **полимеризации** протекает процесс укрупнения (удлинения) молекул при постоянстве химического состава. Молекулярная масса при этом значительно увеличивается, что придает новые свойства продукту. Причем в этом случае молекулярная масса полимера значительно больше, чем у полимера, полученного путем поликонденсации. Полимеризационными являются *поливинилацетатный (ПВА), полиуретановый полимеры*.

По химической активности синтетические полимеры делят на 2 группы – термопластичные и терморезактивные.

Термопластичные полимеры способны плавиться в определенном диапазоне температур и при последующем остывании переходят в твердое состояние.

Терморезактивные смолы при повышении температуры сначала плавятся, а затем необратимо отверждаются. Причем последующее нагревание приводит к разрушению полимера.

В ближайшие 5 – 7 лет терморезактивные смолы останутся главным связующим веществом в производстве композитных материалов.

В производстве ДКК используют фенолоформальдегидный клей холодного отверждения, ФРФ клей, для изготовления фанеры, ДСтП и облицованных мебельных щитов – КФ, а для водостойкой фанеры и

древеснослоистых пластиков – фенолоформальдегидный клей горячего отверждения (СФЖ). Для склеивания реечных щитов, облицовки ДСтП синтетическими материалами и в производстве мебели – поливинилацетатный клей (ПВА). Для облицовки кромок ДСтП пластиком, ребросклеивания шпона, приклеивания декора в том числе к лакированным поверхностям – клей-расплав. Для склеивания металлов и неметаллических элементов в производстве мебели используется полиуретановый клей, а для склеивания тканей и других материалов – каучуковый. Клеи животного происхождения (например казеиновый) применяются при изготовлении детской и медицинской мебели, игрушек и склеивании реечных щитов.

Преимуществами карбамидоформальдегидных смол (КФС) являются высокая адгезия, низкая вязкость при большой концентрации, большая скорость отверждения, высокая стабильность при хранении, формирование бесцветного клеевого шва, хорошая смешиваемость с водой, низкое содержание в свободном состоянии токсичных веществ, низкая стоимость при богатой сырьевой базе.

В соответствии с ГОСТ 14231-88 выпускаются смолы марок КФ-О, КФ-Б, КФ-БЖ и КФ-Ж (О – общего назначения, Б – быстроотверждающаяся, Ж – повышенной жизнеспособности), а по техническим условиям – КФ-МТ (МТ – малотоксичная).

Основными показателями синтетических смол и клеев на их основе являются **вязкость, концентрация** (сухой остаток), **pH среды, содержание свободного формальдегида, жизнеспособность, время отверждения** и **прочность клеевого соединения** (прил. 1).

Для определения показателей смол при входном контроле в соответствии с ГОСТ 14231-88 пробы берут в равных количествах с помощью металлической трубки из бочки со дна, а из цистерны – из середины и на расстоянии 20 см от дна и от верхнего уровня. Пробы перемешивают и отбирают для испытаний не менее 1 кг, из которых половину отправляют в лабораторию, а вторую половину хранят в течение гарантийного срока при температуре 5 – 20 °С. На обеих пробах указывается предприятие-изготовитель, товарный знак, марка смолы, номера партии, даты изготовления, а также даты и места отбора пробы.

1.2. Оформление отчета

Отчет по лабораторной работе оформляется индивидуально и должен содержать название работы, цель работы, необходимые расчеты и таблицы, рекомендуемые для заполнения по ходу выполнения работы, а также выводы, содержащие анализ полученных результатов на основе сравнения с регламентируемыми значениями и практические рекомендации.

1.3. Порядок выполнения работы

Цель работы:

- сформировать представление о химических различиях основных групп синтетических смол и клеев на их основе и системе оценки их качества;
- сформировать навыки определения основных показателей смол и клеев, влияния на эти показатели, пользования нормативной документацией, а также обработки результатов опытов и их анализа.

1.3.1. Определение внешнего вида

Внешний вид смолы оценивается визуально и характеризуется состоянием смолы, наличием в ней сгустков, посторонних включений (волокон, щепок, песка), прозрачностью, однородностью.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, мерный цилиндр на 100 мл; стеклянная палочка.

Ход выполнения работы:

- Налить смолу температурой 20 ± 2 °С в мерный цилиндр.
- Рассмотреть жидкость в проходящем свете.
- Внести соответствующие записи в табл. 1.
- Нормативные значения основных характеристик карбамидоформальдегидных смол приведены в прил 1.

Таблица 1

Результаты исследований

Марка смолы, клея	Показатель	Норма	Фактическое значение	
			измеренное	среднее
1	2	3	4	5
	1. Внешний вид			
	2. Массовая доля сухого остатка, % - весовым методом; - по рефрактометру (коэффициент рефракции)			
	3. Вязкость условная по вискозиметру ВЗ-4, с.			
	4. Концентрация водородных ионов, pH			
	5. Время рабочей жизнеспособности при 20 °С, ч, не менее			

1	2	3	4	5
	6. Время отверждения при 110 °С, с			
	7. Массовая доля свободного формальдегида, %, не более			
	8. Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания в воде в течение 24 ч, МПа, не менее			

1.3.2. Определение концентрации (сухого остатка)

Концентрация растворов (смол или клеев) – это содержание (массовая доля) абсолютно сухого клеящего вещества (полимера) в процентах к общей массе раствора. Собственно склеивание поверхностей происходит за счет полимера, а растворитель используется для разбавления его с целью облегчения нанесения по поверхности.

Концентрация зависит от соотношения исходных компонентов, глубины реакции поликонденсации и тесно связана с клеящей способностью, расходом смолы (клея), жизнеспособностью, скоростью отверждения. Растворы смол и клеев с малой концентрацией обладают низкой вязкостью, повышенной впитываемостью, текучестью, малыми клеящей способностью и скоростью отверждения. Высокая концентрация определяет высокую вязкость растворов смол и клеев, вследствие чего увеличивается скорость отверждения, расход на единицу площади склеиваемых поверхностей, снижаются жизнеспособность клея, адгезионные свойства, наблюдается неравномерность нанесения на детали.

Величина концентрации смолы определяет область ее применения. Так, при склеивании шпона и облицовке им древесных материалов концентрация клея должна быть в пределах 55 – 60 %, при изготовлении ДСтП – 50 – 55 %, при склеивании цельной древесины – 65 – 70 %.

Концентрация смолы определяется **весовым** и **рефрактометрическим** методами.

1.3.2.1. Весовой метод определения концентрации

Весовой метод определения концентрации заключается в высушивании испытуемого раствора при $t=103\pm 2$ °С до постоянной массы и определении сухого остатка по расчетной формуле (1). Этот метод позволяет определить концентрацию **K** с высокой точностью до 0,0002 г, но отличается продолжительностью.

$$K = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} 100\% \quad , \quad (1)$$

где m_0 – масса чистого предметного стекла, г;

m_1 – масса стекла с испытуемым материалом, г;

m_2 – масса стекла с высушенным испытуемым материалом, г.

За окончательный результат принимается среднее арифметическое трех измерений.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, весы, сушильный шкаф, эксикатор, стеклянная палочка, предметные стекла.

Ход выполнения работы:

- Промаркировать и взвесить 3 чистых предметных стекла.
- Стеклянной палочкой нанести на стекла тонкий слой раствора.
- Предметные стекла снова взвесить и поместить на 3 ч в сушильный шкаф (105 °С).
- Стекла переместить из сушильного шкафа в эксикатор на 10 – 15 мин и взвесить на весах. Процедуру повторять каждые 30 мин, пока масса стекла не перестанет изменяться.
- Содержание сухого остатка рассчитать по формуле (1).
- Внести соответствующие записи в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Определение концентрации весовым методом

Марка смолы, клея	Маркировка стекла	Масса предметного стекла, г						Концентрация, %	
		чистого, m_0		с испытуемым материалом, m_1		с высушенным материалом, m_2		фактическа я	средняя
		Погреш- ность весов	Масса стекла	Погреш- ность весов	Масса стекла	Погреш- ность весов	Масса стекла		

1.3.2.2. Рефрактометрический метод определения концентрации

Экспресс-методом определения концентрации смолы или клея является рефрактометрический. Он основан на определении показателя преломления – коэффициента рефракции испытуемого раствора.

Преломление света (рефракция) обусловлено различной скоростью

распределения света в различных средах. Свет, падая на поверхность среды под углом α , преломляется в среде под углом β . Синусы углов падения и преломления пропорциональны отношению скоростей распространения света в той и другой средах:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{V_1}{V_2}, \quad (2)$$

где n – показатель преломления (коэффициент рефракции);

V_1 и V_2 – скорость света в первой и второй средах;

α – угол падения;

β – угол преломления.

Коэффициент рефракции определяют на рефрактометре УРЛ-2.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, дистиллированная вода, рефрактометр УРЛ-2, стеклянная палочка.

Ход выполнения работы:

- Произвести настройку рефрактометра на дистиллированной воде, коэффициент рефракции которой равен 1,333.

Для этого поднять верхнюю призму рефрактометра и произвести чистку поверхностей призм чистой фланелью. Затем, не касаясь поверхности, стеклянной палочкой нанести 1 – 2 капли дистиллированной воды на нижнюю призму. Верхнюю призму опустить на нижнюю и включить освещение прибора.

Глядя в окуляр прибора, отрегулировать резкость изображения. Если граница светотени размыта и окрашена в цвета спектра, то вращением дисперсионного лимба добиться обесцвечивания и четкости границы между темным и светлым полем (рис. 1).

Вертикальным перемещением рукоятки окуляра совместить центр пересечения визирных линий с границей светотени и считать результат со шкалы.

После определения коэффициента рефракции дистиллированной воды очистить поверхность призм чистой фланелью.

- Аналогично определить коэффициент рефракции смолы. Произвести

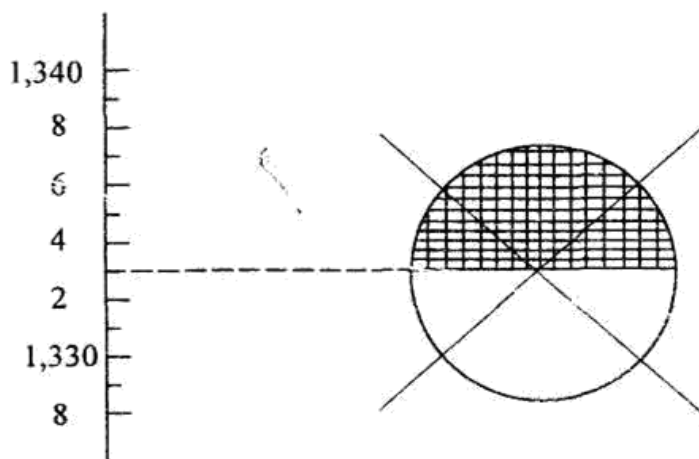


Рис. 1. Поле наблюдения в рефрактометре

определение коэффициента рефракции 3 раза. За окончательный результат взять среднее арифметическое из трех замеров.

- По полученному значению коэффициента рефракции смолы с помощью графиков определить массовую долю сухого остатка смолы (концентрацию) (рис. 2, прил. 2).

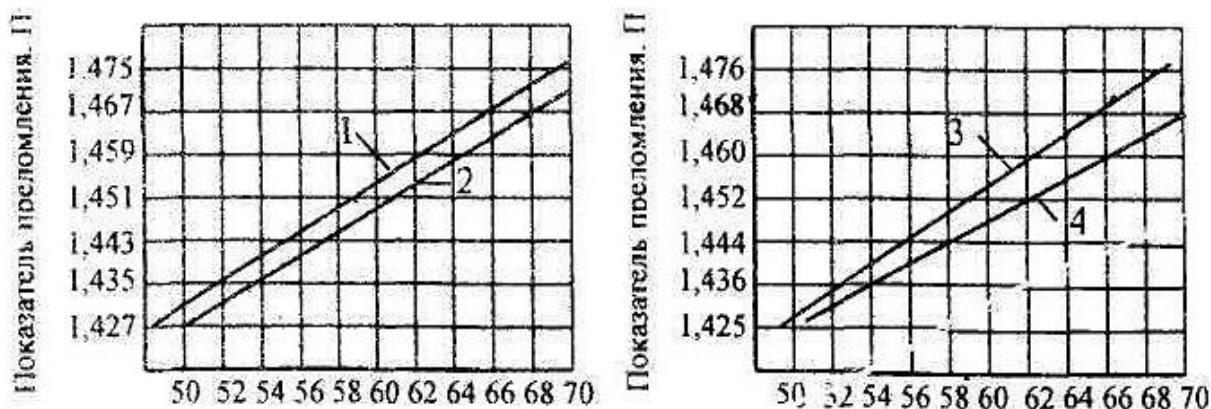


Рис. 2. Зависимость коэффициента рефракции от массовой доли сухого остатка карбамидоформальдегидных смол:
1 КФ-БЖ; 2 КФ-МТ; 3 КФ-Ж; 4 КФ-Б

- При расхождении результатов измерений концентрации более чем на 5 % опыт повторить.
- Внести соответствующие записи в табл. 1.

1.3.3. Определение вязкости

Вязкость (внутреннее трение) характеризует свойство жидкости оказывать сопротивление при перемещении ее слоев относительно друг друга и зависит от сцепления между молекулами.

Вязкость смол и клеев – важный технологический параметр, влияющий на качество продукции и определяющий область их применения. Вязкость зависит от степени поликонденсации при изготовлении клеев и смол, а также от их концентрации.

Высокая вязкость ведет к неравномерному нанесению клея, что приводит к разнотолщинности клеевого шва и провоцирует рост усадочных напряжений и в конечном счете снижает прочность клеевого соединения. Пониженная вязкость способствует быстрому проникновению клеящих веществ в древесину, в результате чего увеличивается их расход и снижается прочность клеевого шва.

Вязкость зависит от кислотности среды, температуры, глубины реакции поликонденсации, от концентрации сухих веществ, условий хранения, а нормируется ее значение от области применения.

Регулировать вязкость готовых смол можно путем введения либо дополнительного количества растворителя, либо наполнителя, или нагревания.

Основной показатель вязкости жидкости – **динамическая вязкость**, или коэффициент внутреннего трения, который измеряется методом ламинарного истечения жидкости через капилляр (закон Пуазейля).

Показатель **условной вязкости** оценивает истечение определенного объема жидкости через капилляр с известными размерами (у вискозиметров ВЗ-1 диаметр сопла 5,4 мм, а у ВЗ-4 – 4 мм (рис. 3)). Этот метод широко применяется в производстве клееных материалов.

Определение **кинематической вязкости** проводят на вискозиметре Оствальда, а также на шариковом вискозиметре. Суть испытания на шариковом вискозиметре состоит в том, что при постоянных диаметре шарика, его плотности и плотности жидкости изменение вязкости сводится к определению скорости падения в ней шарика на определенном отрезке.

Вязкость может измеряться также на вискозиметре Энглера или с помощью ультразвукового вискозиметра, действие которого основано на тормозящем эффекте вязкой жидкости для ультразвуковых колебаний. Высоковязкие жидкости (ПВА, каучуковые латексы) измеряют с помощью стандартной кружки БМС.

В соответствии с ГОСТ 14231-88 вискозиметр ВЗ-4 (ВЗ-246) применяют для определения вязкости у смол КФ-О и КФ-Б, а ВЗ-1 – у КФ-Ж и КФ-БЖ.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, вискозиметр ВЗ-4, штатив, секундомер.

Ход выполнения работы:

- При необходимости очистить резервуар и сопло вискозиметра и вытереть насухо.

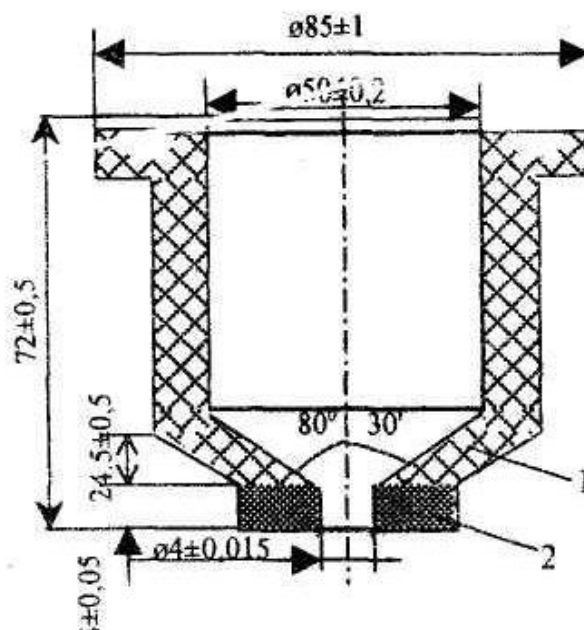


Рис. 3. Вискозиметр ВЗ-4:
1 – резервуар; 2 – сопло

- Закрывать выходное отверстие сопла вискозиметра.
- Полностью заполнить емкость вискозиметра испытуемым раствором смолы температурой 20 ± 2 °С.
- Одновременно открыть сопло вискозиметра и включить секундомер.
- Как только струя вытекающей жидкости прервется, выключить секундомер.
- Произвести 3 замера условной вязкости.
- Под струей теплой воды очистить резервуар и сопло вискозиметра, вытереть их насухо.
- Замер провести 3 раза.
- За окончательный результат взять среднее арифметическое из 3-х замеров, которое внести в табл. 1.

1.3.4. Определение водородного показателя (рН)

Водородный показатель (рН) – величина, характеризующая активность или концентрацию ионов водорода в растворах.

Водородный показатель численно равен отрицательному десятичному логарифму активности или концентрации ионов водорода, выраженной в молях на литр:

$$pH = - \lg[H^+].$$

Водородный показатель находится в пределах от -1 до 15. Так, концентрированной азотной кислоте соответствует рН=-1, а концентрированному раствору NaOH – рН=14. У готовых КФС величина рН близка к нейтральной и находится в пределах 6–9.

При **рН = 7 – среда нейтральная**,

если $[h^+] > 10^{-7}$ моль/л, $[oh^-] < 10^{-7}$ моль/л – **среда кислая (рН<7)**,

если $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л – **среда щелочная (рН>7)**.

Величина рН влияет на такие технологические параметры, как время желатинизации (хранения), время отверждения, жизнеспособность. Она определяет количество вводимого в смолу отвердителя, так как влияет на глубину и скорость реакции поликонденсации. При низких значениях рН реакция идет очень бурно и есть опасность твердения смолы прямо в реакторе. Технология приготовления клеев предусматривает поддержание строго заданного значения рН, что обеспечивает нормальный процесс склеивания.

Для измерения рН среды применяют колориметрический (для бесцветных растворов, белых смол и клеев) и потенциометрический методы.

При **колориметрическом методе** водородный показатель определяется с помощью бумажного индикатора и цветной шкалы.

Большой точностью обладает **потенциометрический метод**, основанный на использовании рН-метров разных марок (рН-340;

pH-673M), которые измеряют электродный потенциал, возникающий при опускании в контролируемый раствор специальной электродной системы избирательного действия. ЭДС электродной системы зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, химический стакан на 50 мл, бумажные индикаторы и цветная шкала.

Ход выполнения работы:

- Раствор смолы или клея температурой 20 ± 2 °C налить в стеклянный стакан.
- На несколько секунд опустить бумажный индикатор в раствор.
- Сравнить полученный цвет индикаторной бумажки со стандартной цветовой шкалой и определить pH.
- Внести соответствующие записи в табл. 1.

1.3.5. Определение содержания свободного формальдегида

Содержание свободного формальдегида влияет на глубину процесса поликонденсации, время желатинизации, адгезию и токсичность смол и зависит от мольного соотношения исходных компонентов, метода синтеза. Оптимальным является содержание от 0,1 до 0,5 %, так как снижается токсичность смол без существенного ухудшения их физико-механических показателей.

Свободный формальдегид выделяется не только из жидких смол и клеев, но и из отвержденных клеевых материалов. Чем больше токсичность жидких смол клеев, тем больше их токсичность в отвержденном состоянии.

Одним из путей снижения свободного формальдегида является увеличение концентрации клея и применение активных наполнителей.

Массовую долю свободного формальдегида в соответствии с ГОСТ 14231-88 определяют *визуальным* (по переходу окраски анализируемого раствора), *потенциометрическим* (титрование осуществляется автоматически) *методами*.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, реактивы, колба коническая на 250 мл, весы, штатив, мерный цилиндр на 50 мл, пипетка на 100 мл.

Ход выполнения работы:

- Взять 1 г смолы и поместить в коническую колбу на 250 мл.
- Влить в смолу 50 мл дистиллированной воды и перемешать ее до полного растворения.

- Добавить к полученному раствору 20 мл подкисленного раствора сернистого натрия (Na_2SO_3) и 1–2 капли индикатора тимолфталеина. Перемешать раствор.
- Титровать 0,1 Н раствором NaOH до появления бледно-голубой окраски.
- Провести *контрольный опыт*. Для этого в колбу или стакан вместо раствора смолы поместить 1 мл дистиллированной воды.
- Добавить в том же количестве вышеназванные компоненты и протитровать полученный раствор 0,1 Н раствором NaOH до появления бледно-голубой окраски.
- Содержание свободного формальдегида (М) рассчитать по формуле (3), %:

$$M = \frac{(V_1 - V_2)0,003K \cdot 100}{m_c}, \quad (3)$$

где V_1, V_2 – соответственно объемы 0,1Н раствора NaOH, израсходованные на титрование в контрольном и рабочем опытах, мл;

0,003 – количество свободного формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 Н раствора NaOH, г;

m_c – масса навески смолы, г;

K – поправочный коэффициент.

- Продублировать эксперимент 2 раза.
- За окончательный результат берется среднее арифметическое из двух параллельных опытов, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 0,05 % для смолы КФ-О и 0,1 % для КФ-Б, КФ-Ж и КФ-БЖ. Результат внести в табл. 1.

1.3.6. Определение времени желатинизации

Время желатинизации характеризует период, в течение которого приготовленный клей переходит из жидкого состояния в твердое.

Синтетические смолы конденсационного типа в процессе хранения постепенно изменяют свои физико-химические свойства (вязкость, плотность) вследствие того, что продолжается дальнейшая поликонденсация смолы, хотя и очень медленно. Сроки использования **смол** разных марок определяются временем от момента их изготовления до начала **желатинизации**.

Полная жизнеспособность клея – это время от момента приготовления клея (добавления отвердителя в смолу) до начала его желатинизации.

Рабочая жизнеспособность – это время от момента приготовления клея до приобретения им вязкости, при которой его нельзя наносить на склеиваемые поверхности.

При добавлении в карбамидоформальдегидные смолы кислого отвердителя (щавелевой и молочных кислот) реакция поликонденсации протекает при комнатной температуре (холодное отверждение), а щелочного отвердителя (хлористого аммония) – при высоких температурах (горячее отверждение).

Время желатинизации является важным показателем, влияющим на увеличение производительности клеильного оборудования. Оно зависит от рН смолы, ее концентрации и вязкости, от глубины реакции поликонденсации.

Время желатинизации смолы можно увеличить повышением рН клея, уменьшением количества и видом отвердителя, а также введением стабилизатора (аммиачной воды, уротропина и пр.).

1.3.6.1. Определение рабочей жизнеспособности клея

Жизнеспособность клея – это время, в течение которого клей при добавлении отвердителя способен сохранять рабочую вязкость, т.е. до момента перехода в желеобразный продукт (потери текучести), не обладающий адгезией и не растворяющийся в воде.

Жизнеспособность кислотоотверждаемых клеев существенно зависит от показателя рН связующего и температуры окружающего воздуха. Для карбамидных клеев в среднем она составляет 2–8 ч.

Органические кислоты – щавелевую ($(\text{COOH})_2$), молочную ($(\text{CH}_3\text{CH}(\text{NCO}_2))$) или лимонную ($(\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}_3)$) – применяют для холодного отверждения клея. В производстве чаще всего используют щавелевую кислоту в виде 10 %-ного водного раствора.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, отвердитель, стакан химический на 150 мл, вискозиметр ВЗ-4, штатив, секундомер.

Ход выполнения работы:

- В стакан поместить 120–130 г смолы температурой 20 ± 2 °С.
- Определить концентрацию смолы рефрактометрическим методом.
- Влить в стакан 10 %-ный раствор щавелевой кислоты (количество задает преподаватель).
- Содержимое стакана тщательно перемешать и определить первоначальную условную вязкость клея.
- Последующие замеры условной вязкости повторять через каждые 15 мин до полной потери текучести. В этот момент секундомер остановить. Результаты замеров записать в табл. 3.

Определение рабочей жизнеспособности клея

Показатель	Время с момента приготовления клея, мин				
	0	15	30	45	60
Условная вязкость, с					

- По опытным данным построить график зависимости условной вязкости от времени (рис. 4).



Рис. 4. График зависимости условной вязкости от времени

1.3.6.2. Определение времени отверждения

Время отверждения клея четко фиксируется только при горячем склеивании и является важным физико-химическим показателем, влияющим на процесс склеивания, характеризующим качество склеивания, определяющим производительность клеильного оборудования.

Время отверждения – это время, за которое клей переходит из жидкого состояния в необратимое твердое под действием отвердителя и температуры. Оно зависит от концентрации, вязкости, pH, также от глубины реакции поликонденсации.

В качестве отвердителя карбамидоформальдегидных смол горячего отверждения, как правило, используют хлористый аммоний в виде 20%-ного раствора.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, отвердитель, стакан химический на 100 мл, пробиркодержатель, пробирки, мешалка алюминиевая, секундомер, кастрюля с водой, электроплитка.

Ход выполнения работы:

- В химический стакан отвесить 20 г смолы.
- Приготовить клей, добавив отвердитель в количестве, заданном преподавателем.
- Рассчитать необходимое количество отвердителя, мл, по формуле (5).
- В 3 пробирки влить по 4 мл клея.
- Закрепить в пробиркодержателе пробирку и поместить в нее алюминиевую мешалку.
- Одновременно включить секундомер и опустить пробирку в кипящую в кастрюле воду. Уровень клея в пробирке должен быть ниже уровня воды на 1–2 см.
- Клей в пробирке непрерывно перемешивать мешалкой движениями вверх-вниз. В момент, когда перемещения мешалки затруднятся (произойдет отверждение клея), мешалку опустить до дна пробирки и остановить секундомер.
- Переместить пробирку из кипящей воды под проточную холодную воду на 20–30 с.
- Вращая мешалку вокруг оси, осторожно достать из пробирки сгусток отвержденного клея.
- Опыт повторить 3 раза.
- Рассчитать среднее арифметическое трех опытов, результат расчетов внести в табл. 1.
- Проанализировать результаты работы и сформулировать выводы, приведя ответы на следующие вопросы.
 1. Соответствуют ли основные показатели смолы и клея на ее основе регламентируемым значениям?
 2. Для производства какой клееной продукции пригодна данная смола?
 3. Каким образом возможно отрегулировать показатели смолы (при отклонении показателей от нормы)?
 4. Какие возможны дефекты склеивания древесины (при отклонении показателей смолы от нормы)?

Лабораторная работа 2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ КЛЕЕВОГО РАСТВОРА НА ВРЕМЯ ЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

2.1. Теоретические основы

Применение клеев **высокой концентрации** имеет ряд преимуществ:

- сокращается время их отверждения,
- обеспечивается более плотный клеевой шов с малым внутренним напряжением.

К недостаткам относится увеличение вязкости клея, что приводит:

- к затруднению его нанесения (неравномерность нанесения),
- к повышенному расходу связующего на единицу площади склеиваемых поверхностей,
- к снижению жизнеспособности клея,
- к ухудшению адгезионных свойств,
- к удорожанию продукции.

Время отверждения – это важный физико-химический показатель, существенно влияющий на процесс склеивания, определяющий качество склеивания и производительность клеевого оборудования.

2.2. Порядок выполнения работы

Цель работы:

- сформировать представление о взаимном влиянии основных показателей синтетических смол и клеев на их основе на процесс склеивания и системе управления данным процессом и его качеством;
- сформировать навыки определения основных показателей смол и клеев, пользования нормативной документацией, а также обработки результатов опытов и их анализа.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, отвердитель, стакан химический на 50 мл, пробиркодержатель, пробирки, мешалка алюминиевая, секундомер, термометр, кастрюля с водой, электроплитка.

Ход выполнения работы:

- Определить концентрацию исходной пробы смолы рефрактометрическим методом (п. 1.3.2.2). Результаты занести в табл. 4.

Таблица 4

Влияние концентрации смолы на время отверждения клея

Показатели	Номер клеевого раствора		
	1	2	3
Навеска смолы m_c , г			
Коэффициент рефракции			
Исходная концентрация смолы K_1 , %			
Заданная концентрация смолы K_2 , %			
Заданный коэффициент рефракции			
Необходимое количество воды $m_{воды}$, г			
Полученная концентрация смолы K_c , %			
Полученный коэффициент рефракции			
Заданное количество отвердителя $C_{отв}$, %			
Необходимое количество раствора отвердителя $m_{отв}$, мл			
Время отверждения, с			

- Поместить в 3 стакана по 20 г смолы.
- В каждом стакан добавить необходимое количество воды, чтобы обеспечить заданные преподавателем концентрации смолы. Необходимое количество добавляемой воды $m_{воды}$, г, рассчитать по формуле

$$m_{воды} = \frac{m_c(K_1 - K_2)}{K_2}, \quad (4)$$

где m_c – навеска смолы исходной концентрации, г,

K_1 – исходная концентрация смолы, %,

K_2 – заданная концентрация смолы, %.

- В каждом стакане определить полученные (фактические) концентрации рефрактометрическим методом.
- В каждый стакан добавить заданное преподавателем количество отвердителя – 20%-ного раствора хлористого аммония (NH_4Cl) (1–2%).

Необходимое количество раствора отвердителя $m_{отв}$, мл, рассчитывается по формуле

$$m_{отв} = \frac{m_c K_c C_{отв}}{100 K_{отв}}. \quad (5)$$

где m_c – навеска смолы исходной концентрации, г,

K_c – фактическая концентрация смолы, %;

$C_{отв}$ – заданное количество отвердителя, %,

$K_{отв}$ – концентрация раствора отвердителя, %.

Например, заданное количество отвердителя – 1 %:

$$m_{отв} = \frac{20K_c \cdot 1}{100 \cdot 20} = \frac{K_c}{100}$$

- Тщательно перемешать полученные клеевые растворы и определить их концентрации рефрактометрическим методом.
- Для каждого клеевого раствора определить время отверждения (п.1.3.6.2).
- Результаты замеров внести в табл. 4.
- По опытным данным построить график зависимости времени отверждения клея от его концентрации (рис. 5).



Рис. 5. График зависимости времени отверждения от концентрации смолы

- В пробирку налить любой из четырех клеевых растворов.
- Поместить пробирку в водяную баню, нагреть клей до 40 °С и определить время отверждения. Результаты опыта внести в табл. 5.

Таблица 5

Влияние температуры клеевого раствора на его время отверждения

Температура клея, °С	20	40	60	80
Время нагрева клея, с				
Время отверждения клея, с				

- Опыт повторить при достижении клеем температуры 60 и 80 °С.
- По окончании работы построить график зависимости времени отверждения клеевого раствора от его температуры (рис. 6).



Рис. 6. График зависимости времени отверждения клея от его температуры

- Проанализировать результаты работы и сформулировать выводы, приведя ответы на следующие вопросы.
 1. Какая зависимость существует между концентрацией используемой смолы и временем отверждения клея на ее основе?
 2. Какое сочетание этих параметров соответствует нормам?
 3. Какая зависимость существует между температурой клея и временем его отверждения?
 4. Каким образом возможно отрегулировать режим склеивания при отклонении этих показателей от нормы?

Лабораторная работа 3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВОДИМОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ КЛЕЯ

3.1. Теоретические основы

При добавлении в поликонденсационную смолу отвердителя происходит химическое взаимодействие его со свободным формальдегидом смолы с образованием аммиака и соляной кислоты, в результате чего резко снижается рН среды до 3,5–4,5 и происходит отверждение клея.

Увеличение количества отвердителя в смоле сокращает время отверждения до определенных пределов и приводит к уменьшению прочности клеевого соединения. Рекомендуется вводить отвердитель в количестве 0,4–2,0 % от массы сухого остатка смолы.

При добавлении в карбамидоформальдегидные смолы кислого отвердителя (щавелевой и молочных кислот) реакция поликонденсации протекает при комнатной температуре (холодное отверждение), а щелочного отвердителя (хлористого аммония) – при высоких температурах (горячее отверждение).

3.2. Порядок выполнения работы

Цель работы:

- сформировать представление о взаимном влиянии основных показателей синтетических смол и клеев на их основе на процесс склеивания и системе управления данным процессом и его качеством;
- сформировать навыки определения основных показателей смол и клеев, пользования нормативной документацией, а также обработки результатов опытов и их анализа.

Используемые материалы, приборы и оборудование: смола, отвердитель, стакан химический на 50 мл, пробиркодержатель, пробирки, мешалка алюминиевая, секундомер, термометр, кастрюля с водой, электроплитка, весы.

Ход выполнения работы:

- Определить концентрацию исходной пробы смолы рефрактометрическим методом (п. 1.3.2.2). Результаты занести в табл. 4.
- Поместить в 4 стакана по 20 г смолы.
- В каждый стакан добавить отвердитель в процентных содержаниях, заданных преподавателем. Необходимое количество раствора отвердителя, г, рассчитать по формуле

$$m_{отв} = \frac{m_{сс} C_{отв}}{100}, \quad (6)$$

где $m_{отв}$ – количество вводимого отвердителя в виде порошка, г;
 $C_{отв}$ – заданное количество отвердителя, %;
 $m_{сс}$ – масса сухого остатка смолы, г, рассчитанная по формуле

$$m_{сс} = \frac{m_c K_c}{100}, \quad (7)$$

где m_c – навеска смолы, г;
 K_c – концентрация смолы, %.

- Результаты расчетов занести в табл. 6.

Таблица 6

Влияние количества отвердителя на время отверждения клея

Показатели	Номер клеевого раствора			
	1	2	3	4
Масса навески смолы, г				
Заданное количество отвердителя, %				
Количество вводимого отвердителя, г/мл				
Время отверждения, с				

- Определить время отверждения каждого клея (п. 1.3.6.2).
- Построить график зависимости времени отверждения клея от количества вводимого отвердителя (рис. 7).

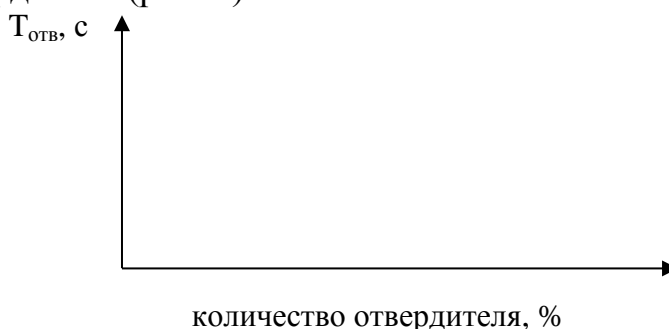


Рис. 7. Зависимость времени отверждения клея от количества отвердителя

- Для определения **рабочей жизнеспособности клея** (п. 1.3.6.1) поместить в стакан 120–130 г смолы.
- Необходимое количество отвердителя (10%-ного раствора щавелевой кислоты) рассчитать по формуле (6) для процентного содержания, заданного преподавателем.
- Добавить в смолу отвердитель и измерить вязкость клея (п. 1.3.3).

- Измерения вязкости повторять каждые 10 мин до потери текучести клея.
- Результаты измерений занести в табл. 5.
- По результатам измерений построить график зависимость вязкости от времени приготовления клея (рис. 8).



Рис. 8. Зависимость вязкости от времени с момента приготовления клея

- Проанализировать результаты работы и сформулировать выводы, приведя ответы на следующие вопросы.
 1. Какая зависимость существует между количеством вводимого отвердителя и временем отверждения клея?
 2. Какое сочетание этих параметров соответствует нормам?
 3. Сколько времени составляет жизнеспособность клея?
 4. Каким образом возможно отрегулировать режим склеивания при отклонении этих показателей от нормы?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ЗАЧЕТА

1. Основные физико-химические показатели смол и клеев на их основе.
2. Какие показатели характеризуют качество смол и клеев?
3. Методика отбора проб смол для качественного анализа.
4. Область применения синтетических смол и клеев на их основе.
5. Область применения клеев растительного и животного происхождения.
6. Преимущества КФС.
7. Маркировка КФС.
8. Что называется клеем?
9. Что такое концентрация смолы и методы ее определения?
10. Сущность весового метода определения сухого остатка.
11. Сущность рефрактометрического метода определения концентрации смол.
12. Как влияет концентрация клея на качество склеивания?

13. Что такое вязкость смолы (клея)?
14. Как определить условную вязкость смолы (клея)?
15. В каких единицах измеряется условная вязкость смолы (клея)?
16. Как влияет вязкость на качество склеивания?
17. Что такое рН среды?
18. Как влияет рН на качество склеивания?
19. Методы определения рН.
20. Какие отвердители применяются для отверждения клеев?
21. Что такое жизнеспособность клея?
22. Как определить рабочую жизнеспособность клея?
23. Что влияет на рабочую жизнеспособность клея?
24. Как определить время отверждения клея?
25. Что влияет на время отверждения клея? Каким образом сказывается это влияние?
26. Чем отличаются терморезактивные от термопластичных смол?
27. Чем отличаются поликонденсационные от полимеризационных смол?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дружинин, А.В. Технология клееных материалов и древесных плит : учебное пособие / А. В. Дружинин ; Урал. гос. лесотехн. ун-т. - Екатеринбург : УГЛТУ, 2005. - 280 с. – Текст : непосредственный.
2. Волынский, В.Н. Технология клееных материалов : учебное пособие для вузов / В. Н. Волынский ; Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та. - Архангельск : АГТУ, 2003. - 280 с. – Текст : непосредственный.
3. ГОСТ 14231-88. Смолы карбмидоформальдегидные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 22 с. – Текст : непосредственный.
4. ГОСТ 8420-74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 7 с. – Текст : непосредственный.
5. ГОСТ 9070-75 Е. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 10 с. – Текст : непосредственный.

Приложение 1

Физико-химические показатели карбамидоформальдегидных смол по ГОСТ 14231-88

Показатели	Марки смол			
	КФ-МТ	КФ-Б	КФ-Ж	КФ-БЖ
1. Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений			
2. Массовая доля сухого остатка, %	66±1	67±2	66±2	67±2
3. Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,3	0,9	1,0	0,8
4. Вязкость условная при 20±0,5 °С, с				
а) по вискозиметру ВЗ-4 (сопло 4 мм) - после изготовления - после хранения в течение 60 сут	45–70/Ф/ 30–50/П/ 180/П/	40–90 200	- -	- -
б) по вискозиметру ВЗ-4 (сопло 5,4 мм) - после изготовления - после хранения в течение 60 сут	- -	- -	15–40/Ф/ 15–30/Л/ 40–60/М/ 120/Ф/ 180/М/ 90/Л/	40–55 225
5. Концентрация водородных ионов, рН	6,5–8,5	6,5–8,0	7,0–8,5	7,0–8,5
6. Время желатинизации				
при 110 °С, с	35–55	25–40	45–70	30–45
при 20 °С, ч, не менее	8	2	10	10
7. Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания в воде в течение 24 ч, МПа, не менее	1,6	1,6	1,5	1,6

Примечание. /П/ – смолы, применяемые для изготовления ДСтП; /Ф/ – смолы, применяемые для изготовления фанеры; /М/ – смолы, применяемые для изготовления мебели; /Л/ – смолы, применяемые для изготовления изделий в литейном производстве.

Приложение 2

Приготовление подкисленного раствора сернистокислого натрия:
20 г безводного Na₂SO₃ или 40 г кристаллического Na₂SO₃ помещают в мерный стакан и добавляют дистиллированную воду до отметки 100 мл. После полного растворения соли прибавляют 25 мл 0,5 Н раствора HCl и тщательно перемешивают и выдерживают раствор в течение 1 ч. Раствор стабилен в течение двух недель.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Лабораторная работа 1.....	4
Лабораторная работа 2.....	18
Лабораторная работа 3.....	22
Вопросы для промежуточного зачета.....	24
Рекомендуемая литература.....	25
Приложения	26



Е.И. Стенина

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ СМОЛЫ И КЛЕИ НА ИХ ОСНОВЕ

Екатеринбург
2020