

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра древесиноведения и специальной обработки древесины

Г.Г. Говоров
А.В. Дружинин
Е. В. Шадрина

ТЕХНОЛОГИЯ КЛЕЕНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по курсу «Технология клееных материалов»
для студентов факультета МТД
Исследование физико-химических, технологических и механических
показателей карбамидоформальдегидных,
фенолформальдегидных смол и клеев на их основе
специальность 250403 «Технология деревообработки»
Направление 250300 «Технология и оборудование лесозаготовительных и
деревообрабатывающих производств»

Екатеринбург
2008

Печатается по рекомендации методической комиссии факультета
МТД. Протокол № 5 от 2.04.08.

Рецензент генеральный директор ООО «УралНИИПДрев» доцент кандидат
технических наук А.Г. Гороховский

Редактор Р.В. Сайгина
Оператор А.А. Сидорова

Подписано в печать 25.10.08		Поз. 97
Плоская печать	Формат 60x84 1/16	Тираж 50 экз.
Заказ	Печ.л. 1,83	Цена 5 р. 40 к.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

Введение

Клеи – это вещества, которые образуют прозрачный слой и скрепляют две или более поверхностей из различных материалов. Они используются в разных отраслях промышленности, в том числе и в деревообработке (производство древесностружечных плит, фанеры, клееных деревянных конструкций, мебели).

Ассортимент клеев довольно большой – коллагеновые (столярный), альбуминовые, казеиновые и синтетические. В настоящее время в производстве древесностружечных плит и фанеры применяют синтетические смолы (карбамидоформальдегидные и фенолформальдегидные). Эти смолы и клеи на их основе дают соединения (клеевые) высокой прочности, они биостойки, имеют высокую скорость склеивания, фанерные смолы обладают высокой водостойкостью, теплостойкостью.

Качество склеивания – основной показатель клеевых материалов, который зависит от их выбора, рецептуры, технологии приготовления, физико-химических характеристик. В связи с этим при производстве клеевых материалов необходимо контролировать у смол и клеевых растворов ряд физико-химических показателей, а именно: концентрацию, вязкость, рН среды, время отверждения, жизнеспособность и т.д.

В ходе выполнения лабораторных работ студент обязан освоить методики приготовления клеев и определения важнейших физико-химических показателей смол и клеевых растворов. На основании полученных данных составить отчет по каждой лабораторной работе. Лабораторный практикум позволит изучать технологические требования к синтетическим смолам и клеям на их основе.

Лабораторная работа 1

Анализ карбамидоформальдегидных смол и клеев на их основе

1.

Общая характеристика смол

Карбамидоформальдегидные (карбамидные) смолы получают в результате реакции поликонденсации мочевины с формальдегидом в присутствии щелочных катализаторов. Соотношение исходных продуктов 1:1,5; 1:1,65; 1:2. Карбамид (мочевина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ получается путем синтеза аммиака и углекислоты. Формальдегид CH_2O получают окислением метилового спирта кислородом при температуре 500-600°C. Она применяется в виде водного раствора 40%-ной концентрации (формалин).

Карбамидоформальдегидные смолы достаточно дешевы. Клеевые соединения на их основе обладают высокой прочностью, водостойкостью в холодном виде, высокой скоростью отверждения при нагревании.

Таблица 1

Марки карбамидоформальдегидных смол в области
применения клеев на их основе ГОСТ 14231 -78

Марка	Назначение	Соответствующие марки смол по старой номенклатуре
КФ-МТ	Производство ДСтП, фанеры, ламинирование, облицовка шпоном, пропитка ламината	КС-68М КС-МО.3-П
КФ-Б	Производство фанеры, мебели	КС-68Б КС-Б40-П
КФ-БЖ	Производство фанеры, мебели, столярных и строительных изделий	КС-Б40Ж10-М
КФ-Ж	Производство фанеры, мебели	УКС-Б, УКС-Л Н9-62Б

Таблица 2

Физико-химические показатели карбамидоформальдегидных смол
ГОСТ 14231-78

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 сек. а) по вискозиметру ВЗ-4 (сопло 4мм) - после изготовления	45-70/Ф/ 30-50/П/	40-90	-	-
- после хранения в течение 60сут., не более	180/П/	200	-	-
б) по вискозиметру ВЗ-4 (сопло 5,4мм) - после изготовления	-	-	15-40/Ф/ 15-30/Л/ 40-60/М/	40-55
- после хранения в течение 60сут., не более	-	-	120/Ф/ 180/М/ 90/Л/	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, сек при 20°С, час., не менее	35-55 8	25-40 2	45-70 10	30-45 10
7. Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания в воде в течение 24 час., 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.

Карбамидные смолы и клеи на их основе анализируются по следующим физико-химическим показателям:

- внешний вид, смешиваемость с водой;
- плотность;
- концентрация (сухой остаток);
- реакция среды (Рн);
- содержание свободного формальдегида;
- жизнеспособность;
- время отверждения;
- прочность.

1. Определение физико-механических показателей карбамидных смол и клеев на их основе

1.1. Оценка вида и смешиваемость с водой

Лабораторное оборудование:

- мерный цилиндр на 100 мл;
- стеклянная палочка.

Порядок выполнения работы

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

Налить смолу в мерный цилиндр и рассматривать жидкость в проходящем свете. Далее испытываемую жидкость перемешать стеклянной палочкой, поднять ее над поверхностью смолы и следить за стеканием струи.

Влить в цилиндр со смолой 25-30 мл воды и встряхнуть раствор. При смешивании с водой смола не должна коагулировать.

1.2. Определение плотности

Знание плотности растворов смол и клеев необходимо для определения технических характеристик оборудования при изготовлении клеев, в частности, мощности и числа оборотов клеемешалок, при переводе объемов единиц в весовые, динамической вязкости в кинематическую.

Лабораторное оборудование:

- мерный цилиндр на 250 мл;
- ареометр по ГОСТ 1300-57 № 11-14.

Порядок выполнения работы

Испытуемый раствор смолы или клея налить в мерный цилиндр до отметки 250 мл. В цилиндр опустить ареометр, снять показания.

1.3. Определение концентрации (сухого остатка)

Концентрация растворов смол и клеев – это содержание (массовая доля) абсолютно сухого клеящего вещества (полимера) в процентах к общей доле массы раствора.

Концентрация (при постоянной температуре) тесно связана с вязкостью, плотностью, жизнеспособностью, временем отверждения. Растворы смол и клеев с низкой вязкостью обладают повышенной впитываемостью, текучестью, малой клеящей способностью и скоростью отверждения. Высокая концентрация определяет высокую вязкость растворов смол и клеев, вследствие чего увеличивается и расход на единицу склеиваемых поверхностей, снижаются адгезионные свойства, наблюдается неравномерность нанесения на детали.

Концентрация при варке смолы может регулироваться соотношением исходных продуктов и глубиной поликонденсации. Повышение ее может происходить за счет вакуумирования в процессе изготовления, а понижение – добавлением растворителя.

Область применения смолы определяет величина ее концентрации. 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%.

Повышение концентрации свыше 70% значительно увеличивает вязкость и скорость отверждения, резко снижает жизнеспособность клея. Концентрация смолы определяется двумя методами:

- весовыми;
- рефрактометрическим.

Весовой метод определения концентрации карбамидоформальдегидной смолы

Весовой метод определения концентрации заключается в высушивании испытуемого раствора при $t=103\pm 2$ °С до постоянной массы и определения доли сухого остатка по расчетной формуле. Этот метод позволяет определить концентрацию с высокой точностью до 0,0002 г, но требует довольно много времени.

Лабораторное оборудование:

- весы аналитические АДБ-200;
- весы технические 1-го класса;
- разновесы;
- сушильный шкаф;
- термометр со шкалой измерения 0-150 °С;
- предметные стекла;
- эксикатор.

Порядок выполнения работы

Три чистых предметных стекла взвесить на весах и нанести на них стеклянной палочкой тонкий слой испытуемого материала. Далее предметные стекла снова взвесить и поместить в сушильный шкаф на 3 часа.

Температура в сушильном шкафу должна быть 105°С. После взвешивания предметные стекла перемещают из сушильного шкафа в эксикатор на 10-15 мин, и взвешивают на весах. После взвешивания предметные стекла снова помещают в сушильный шкаф на 30 мин., потом перемещают их в эксикатор и взвешивают. Процедура повторяется до получения постоянного веса. Содержание сухого остатка рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} 100\%,$$

где m_0 – вес чистого предметного стекла, г;

m_1 – вес стекла с испытуемым материалом, г;

m_2 – вес стекла с высушенным испытуемым материалом, г.

За окончательный результат принять среднее арифметическое трех измерений.

Рефрактометрический метод определения концентрации карбамидоформальдегидной смолы

Значительно быстрее можно определить концентрацию рефрактометрическим методом. Он основан на определении показателя преломления (коэффициента рефракции) испытуемого раствора смолы или клея.

Преломление света (рефракция) обусловлено неодинаковой скоростью распространения 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 первой и второй средах

$$\frac{\sin a}{\sin b} = \frac{V_1}{V_2} = n,$$

где V_1 и V_2 - скорость света в первой и второй средах;

n -показатель преломления (коэффициент рефракции);

Коэффициент рефракции определяют на рефрактометре УРЛ-2

Лабораторное оборудование:

- рефрактометр УРЛ-2;
- стеклянная палочка.

В зависимости от определенного коэффициента рефракции по графику 1, 2 определяют концентрацию карбамидоформальдегидных смол (рис. 1).

Порядок выполнения работы

Перед испытанием смолы или клея производят настройку рефрактометра по дистиллированной воде, коэффициент рефракции которой равен 1,333.

Для этого поднимают верхнюю призму рефрактометра и проверяют чистоту поверхностей призм. Чистку поверхностей призм производят чистой фланелью. Затем на поверхность нижней призмы наносят стеклянной палочкой одну - две капли дистиллированной воды, причем палочкой нельзя касаться поверхности призмы. Верхнюю призму опустить на нижнюю и включить освещение прибора.

Смотря в окуляр прибора, устанавливают резкость изображения. Если граница светотени размыта и окрашена в цвета спектра, то вращением дисперсионного лимба добиваются обесцвечивания и четкости границы между темным и светлым полем (рис. 1). Вертикальным перемещением рукоятки окуляра совмещают центр пересечения визирных линий с границей светотени и считывают результат со шкалы. Определение коэффициента рефракции производят три раза. За окончательный результат берется среднее арифметическое из трех замеров.

После определения коэффициента рефракции дистиллированной воды призмы рефрактометра размыкают и очищают поверхности призм чистой фланелью. После этого аналогично определяют коэффициент рефракции смолы. По полученному коэффициенту рефракции смолы с помощью графиков 1 и 2 определяют массовую долю сухого остатка смолы (концентрацию) (рис. 2). Массовую долю сухого остатка - по переводным графикам.

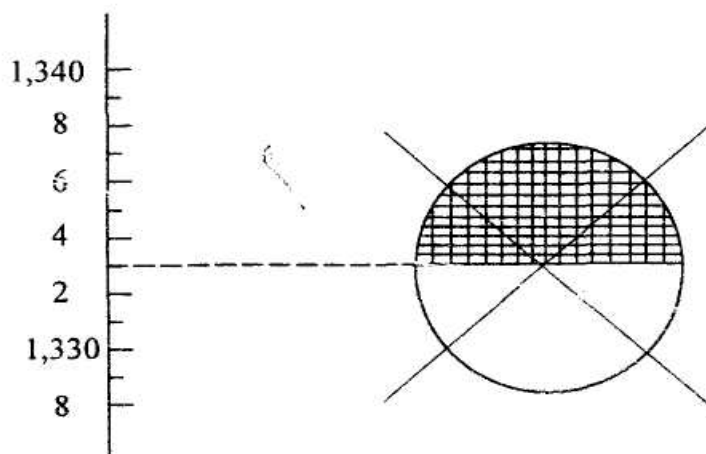


Рис. 1. Зависимость показателя преломления (коэффициента рефракции) от массовой доли сухого остатка карбаминоформальдегидных смол:
1-КФ-БЖ; 2-КФ-МТ; 3-КФ-Ж; 4-КФ-Б.

Результаты измерений концентрации сравнивают между собой и при расхождении результатов более чем на 5% опыт повторяют.

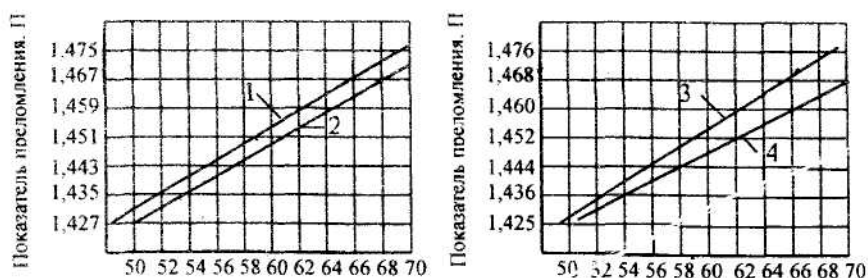


Рис. 2. Поле наблюдения в рефрактометре УРЛ

1.4. Определение вязкости

Вязкость – свойство жидкостей оказывать сопротивление одной части жидкости относительно другой. Другими словами, вязкость - это внутреннее трение.

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, что в свою очередь приводит к росту усадочных напряжений и, в конечном счете, снижает прочность клеевого соединения. Пониженная вязкость способствует быстрому проникновению клеящих веществ в толщину древесины, в результате чего увеличивается их расход и снижается прочность клеевого шва.

В производстве фанеры и ДСтП используют клеи с различной вязкостью. Так, при склеивании фанеры используют более вязкие клеи, чем в производстве ДСтП.

Основной показатель вязкости жидкости - динамическая вязкость или коэффициент внутреннего трения, который определяется законом Ньютона:

$$F = \eta S \frac{dV}{dl},$$

где F - сила внутреннего трения;

η - коэффициент внутреннего трения;

S - площадь поверхности трущихся слоев жидкости;

l - расстояние между слоями жидкости;

V - скорость относительного перемещения слоев жидкости.

В СИ динамическая вязкость измеряется в Н см/м и в МА. В метрической системе СГС за единицу динамической вязкости принят пуаз.

Динамическая вязкость измеряется методом ламинарного истечения жидкости через капилляр и подчиняется закону Пуазейля. Это относится только к тем жидкостям, у которых вязкость постоянна при постоянной температуре:

$$Q = \frac{p r^2}{8 \eta l} P t,$$

где Q - объем вытекающей жидкости, м³;

r - радиус капилляра;

l - длина капилляра;

P - давление;

t - время истечения жидкости.

По истечению определенного объема жидкости через капилляр с известными размерами можно оценить ее вязкость. Такой метод определения вязкости получил название условной вязкости, широко применяемый в производстве клееных материалов. Условную вязкость определяют при помощи вискозиметров ВЗ-1 (диаметр сопла 5,4 мм) и ВЗ-4 (диаметр сопла 4 мм), выпускаемые по ГОСТ 9870-75.

Измеряют также кинематическую вязкость, которая реализуется по закону Стокса, м²/с

$$g = \frac{h}{S},$$

где η - динамическая вязкость;

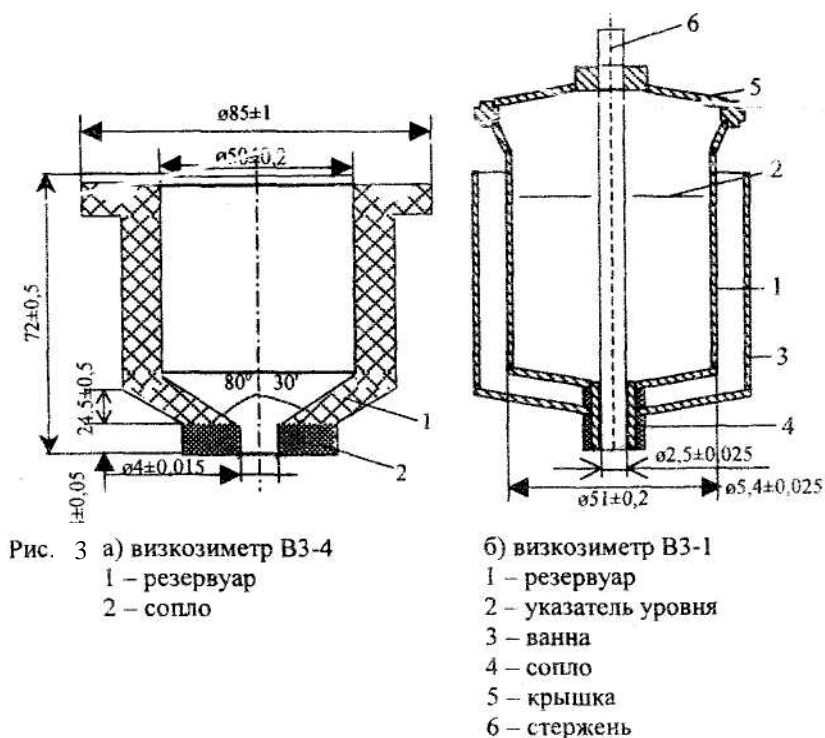
S - плотность.

Определение кинематической вязкости можно проводить на вискозиметре Оствальда (ТУ 6-05-1368-70), а также на шариковом вискозиметре. Суть испытания на шариковом вискозиметре состоит в том, что шарик малого диаметра, падающий в вязкой жидкости, приобретает постоянную скорость падения за короткий промежуток времени. При постоянном диаметре шарика, его плотности и постоянной плотности жидкости изменение вязкости сводится к определению скорости падения в ней шарика на определенном отрезке.

Вязкость измеряется в градусах Энглера. В этом случае применяется вискозиметр Энглера. Определять вязкость можно с помощью ультразвуковых вискозиметров. Этот метод основан на тормозящем действии вязкой жидкости на ультразвуковые колебания. Для оценки вязкости высоковязких жидкостей (ПВА, каучуковые латексы) применяют стандартную кружку БМС.

Лабораторное оборудование:

- вискозиметр ВЗ-4 по ГОСТ 9070-75 (рис. 3)
- штатив;
- секундомер.



Порядок выполнения работы

Установить вискозиметр в штатив и наполнить его испытуемым раствором смолы и клея, при этом сопло должно быть закрыто. Далее открыть сопло и включить секундомер. Как только струя вытекающей жидкости прервется, необходимо включить секундомер. Зафиксировать время истечения жидкости из вискозиметра этот результат и есть условная вязкость.

Определение вязкости проводят три раза и за конечный результат принимают среднее арифметическое результатов проведенных опытов, который заносим в табл. 1.1.

$$\tau = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3}{3};$$

где τ - время истечения испытуемого раствора в каждом опыте, с.

1.5. Определение водородного показателя (рН)

Водородный показатель рН - это отрицательный логарифм (десятичный) концентрации ионов водорода $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ - находится в пределах от -1 до 15. При $\text{pH}=7$ реакции среда нейтральная, при $\text{pH}<7$ реакция среды кислая и при $\text{pH}>7$ - щелочная. Концентрированной азотной кислоте соответствует $\text{pH} = -1$, а концентрированному раствору NaOH соответствует $\text{pH}=14$.

Величина рН влияет на такие технологические параметры, как время желатинизации (хранения), время отверждения, жизнеспособность. Она определяет количество вводимого в смолу отвердителя. Величину рН важно знать при варке смолы, так как она определяет глубину и скорость поликонденсации. При низких значениях рН реакция поликонденсации идет очень бурно и есть опасность затвердения 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. Водородный показатель может определяться с помощью бумажного индикатора и цветной шкалы.

Для измерения рН с большой точностью пользуются потенциометрическим методом, применяя рН-метры разных марок (рН-340; рН-673М).

Этот метод основан на измерении электродного потенциала, возникающего при опускании в контролируемый раствор специальной электродной системы избирательного действия. ЭДС электродной системы зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

Лабораторное оборудование:

- рН-метры 673М;
- штатив;
- химический стакан на 50 мл (2шт.);
- бумажные индикаторы и цветная шкала;
- фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Включить прибор в сеть за 40 мин. до начала работы. Проверить частоту электродов. Установить лимбом, расположенным на панели прибора, диапазон измерения -1-14 (нижняя шкала). Поместить электроды в стакан с дистиллированной водой и измерить рН. Далее переключить лимб в более точный диапазон и определить рН по верхней шкале. После каждого измерения необходимо вымыть электроды водой и поместить их в стаканчик с дистиллированной водой. Аналогичные манипуляции произвести с раствором смолы или клея. После окончания работы отключить рН-метр от сети.

В раствор смолы или клея, у которого определено рН на приборе, опустить бумажный индикатор. РН определить по стандартной цветовой шкале методом сравнения. Сравнить результаты определения рН по двум методам.

Измерение рН смолы или клея произвести троекратно, рассчитать среднее арифметическое трех опытов и внести его в таблицу 1.1.

1.6. Определение содержания свободного формальдегида в карбаминоформальдегидной смоле

Токсичность карбаминоформальдегидной смолы обуславливается наличием в ней свободного формальдегида и выделением его в окружающую среду. Свободный формальдегид выделяется не только из жидких смол и клеев, но и из клеевых материалов отвержденных. Чем больше токсичность жидких смол клеев, тем больше токсичность их в отвержденном состоянии. В связи с этим все марки карбаминоформальдегидных смол проверяются на содержание свободного формальдегида. Свободный формальдегид имеет и положительную сторону. В частности, он улучшает адгезионные свойства клеев.

Лабораторное оборудование:

- колба коническая на 250 мл;
- весы аналитические АДВ-200;
- штатив;
- мерный цилиндр на 50 мл;
- пипетка на 100 мл.

Порядок выполнения работы

Взвесить 1 г смолы (КФ-Б, КФ-Ж, КФ-БЖ) и поместить ее коническую колбу. Влить в смолу 50 мл дистиллированной воды и перемешать ее до полного растворения. Далее добавить к полученному раствору 20 мл подкисленного раствора сернистого натрия (Na_2SO_3) и 1-2 капли индикатора тимолфталеина. Снова перемешать раствор и титровать 0,1 Н раствором NaOH до появления бледно - голубой окраски. Параллельно провести контрольный опыт. Для этого в колбу или стакан вместо раствора смолы

помещают 1 мл дистиллированной воды, добавляют в том же количестве вышеназванные компоненты и титруют полученный раствор 0,1 Н раствором NaOH до появления бледно-голубой окраски. Содержание свободного формальдегида (M) рассчитывают по формуле, %

$$M = \frac{(V_1 - V_2) 0,003400}{m_c};$$

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.

Опыты по определению свободного формальдегида провести трехкратно, рассчитать среднее арифметическое трех опытов, результат внести в табл. 1.1.

Приготовление подкисленного раствора сернистокислового натрия: 20 г безводного Na_2SO_3 или 40 г кристаллического Na_2SO_3 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.

1.7. Определение жизнеспособности

Синтетические смолы конденсационного типа в процессе хранения постепенно изменяют свои физико-химические свойства вследствие того что продолжается дальнейшая поликонденсация смолы, хотя и очень медленно. Изменяются вязкость, плотность. Сроки использования смол разных марок различны. Этот срок определяется временем от момента ее изготовления до начала желатинизации.

При добавлении в карбаминоформальдегидные смолы отвердителя (хлористого аммония, щавелевой и молочных кислот) образуется клей. Полная жизнеспособность клея - это время от момента приготовления клея до начала его желатинизации. Рабочая жизнеспособность - это время от момента приготовления клея до приобретения им вязкости, при которой его нельзя наносить на склеиваемые поверхности. Таким образом, жизнеспособность смол и клеев оценивают по их вязкости с течением времени.

Лабораторное оборудование:

- стакан химический на 150 мл;
- вискозиметр ВЗ-4 по ГОСТ 9070-75;
- секундомер;
- штатив.

Порядок выполнения работы

В стакан поместить 120-130 г карбамидоформальдегидной смолы, определить ее концентрацию рефрактометрическим методом и влить туда 10 %-й раствор щавелевой кислоты, количество которой задает преподаватель. Содержимое стакана тщательно перемешать и отметить время приготовления клея. Затем определить его первоначальную условную вязкость. Следующие замеры повторять через каждые 15 мин. до полной потери текучести. По опытным данным построить график зависимости условной вязкости от времени (рис. 4).

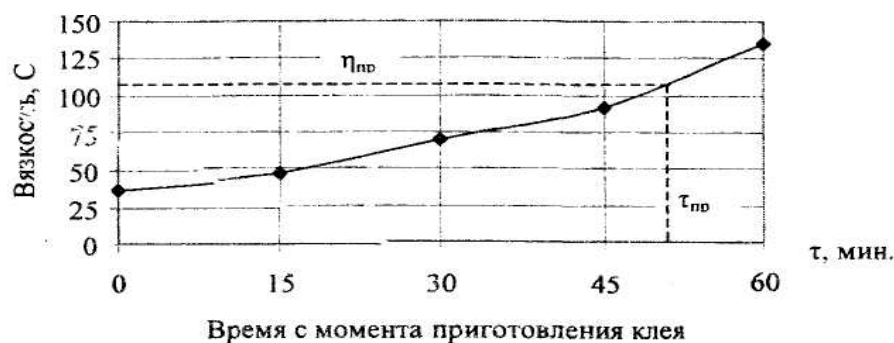


Рис. 4. График зависимости условной вязкости от времени

Время отверждения клеевого раствора - важный физико-химический показатель, влияющий на процесс склеивания. Он характеризует качество склеивания, определяет производительность клеильного оборудования.

Время отверждения - это время, за которое клей переходит из жидкого состояния в необратимое твердое (из стадии А в стадию С) под действием отвердителей и температуры. Оно зависит от концентрации, вязкости, рН, а также от глубины поликонденсации.

В качестве отвердителя карбамидоформальдегидных смол горячего отверждения в большинстве своем используют хлористый аммоний в виде 20% - ого раствора. Действие хлористого аммония на смолу при комнатной температуре незначительно, но при повышении температуры до 100° С 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, но до определенных пределов, и может привести к уменьшению прочности клеевого соединения. Рекомендуется вводить отвердитель в количестве 0,4 - 2,0 % от массы сухого остатка смолы.

При холодном отверждении используют органические кислоты:

- щавелевая кислота $(\text{COOH})_2$;
- молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{HCO}_2)$;

– лимонная кислота $C_3H_4(OH)CO_2H_3$.

В производстве чаще всего используют щавелевую кислоту в виде 10 %-го водного раствора.

Лабораторное оборудование:

- пробиркодержатель;
- пробирки (3 шт.);
- мешалка алюминиевая;
- электроплитка;
- водяная баня;
- стакан химический на 100 мл;
- секундомер.

Порядок выполнения работы

В стакане взвесить 30 г смолы и приготовить клей. Количество отвердителя для каждой подгруппы задает преподаватель. В три пробирки влить по 4 мл клея. Закрепить пробирку в пробиркодержатель, опустить в нее алюминиевую мешалку и опустить в кипящую воду. Одновременно включить секундомер. Уровень клея в пробирке должен быть ниже уровня воды на 1-2 см. Клей в пробирке непрерывно перемешивают мешалкой. В момент отверждения остановить секундомер, мешалку опустить на дно пробирки. Затем перенести пробирку из кипящей воды под проточную холодную воду на 20-30 с. Вращая мешалку вокруг оси, осторожно достать из пробирки комочек отвержденного клея. Опыт повторить три раза, рассчитать среднее арифметическое трех опытов, результат расчетов внести в таблицу 1.1.

Отчет по лабораторной работе 1

**Анализ карбамидоформальдегидных смол
и клеев на их основе**

Смола марки _____

Подготовка клея горячего отверждения:

- вид отвердителя -
- количество смолы -
- количество отвердителя –

Все необходимые расчеты должны быть отражены в отчете. Полученные расчетные и опытные данные свести в таблицу 1.1.

Таблица 1.1

Полученные показатели карбамидоформальдегидной смолы

№ п/п	Показатели	Норма по ГОСТ, ТУ	Фактические показатели	Оценка соответствия норме
1	Внешний вид			
2	Массовая доля сухого остатка, $K, \%$: -весовым методом - по рефрактометру (коэф. рефракции, $n\%$)			
3	Вязкость условная, τ, c по ВЗ - 4			
4	Концентрация водородных ионов, pH			
5	Время желатинизации $t=20^{\circ}C$ (клей холодного отверждения), $T_{жел}, c$ Время отверждения $t=100^{\circ}C$ (клей горячего отверждения), $T_{отв}, c$			
6	Содержание свободного формальдегида, %			
7	Смешиваемость смолы с водой при $20 \pm 1^{\circ}C$ в соотношении по объему 1:2			
8	Предел прочности при скалывании по клеевому слою, МПа			

***Примечание:** В таблицу заносятся только среднеарифметические показатели опытов.

Заключение по результатам испытаний:

1. Дать общую оценку пригодности смолы для производства клееной продукции.
2. Указать возможность регулирования показателей (при отклонении показателей смолы от нормы).
3. Указать возможные дефекты склеивания древесины (при отклонении показателей смолы от нормы).

Выполнил:

Проверил:

Лабораторная работа 2

Изучение влияния концентрации и температуры клеевого раствора на основе карбаминоформальдегидной смолы на время его отверждения

Лабораторное оборудование:

- пробирка (3шт.);
- пробиркодержатель;
- мешалка алюминиевая;
- водяная баня;
- стакан химический на 50 мл;
- секундомер;
- термометр(0-100 С).

Порядок выполнения работы

Определить концентрацию исходной карбаминоформальдегидной смолы рефрактометрическим методом. Далее поместить в три стакана по 30 г смолы и по заданию преподавателя в каждом из них приготовить заданные концентрации. Для этого необходимо рассчитать количество воды, Чтобы получить смолы заданной концентрации по формуле:

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

где m_c – навеска смолы исходной концентрации, г,
 K_1 – исходная концентрация смолы, %,
 K_2 – заданная концентрация смолы, %.

Фактические концентрации определить рефрактометрическим методом. После этого в каждый стакан добавить хлористого аммония (NH_4Cl) из расчета 1% сухого порошка от содержания сухого остатка смолы.

Количество отвердителя рассчитывается по формулам:

Количество отвердителя в виде порошка, г:

$$m_{\text{отв}} = \frac{m_c * d}{100},$$

Количество отвердителя в виде 20% раствора, мл:

$$m_{отв} = \frac{m_c * d}{K_{отв}},$$

где m_c – масса смолы в пересчете на сухой остаток, г,

$m_{отв}$ – количество вводимого в смолу отвердителя, %,

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

d – количество отвердителя по заданию, %.

Расчет массы сухого остатка смолы:

$$m_c = \frac{m_{m.c} * K_c}{100},$$

где $m_{m.c}$ – масса товарной (жидкой) смолы, г,

K_c – концентрация смолы, %.

1. Влияние концентрации на время отверждения клея

Тщательно перемешать полученные клеевые растворы и снова определить их концентрации рефрактометрическим методом. Для каждого клеевого раствора определить три раза время отверждения клея. По полученным данным вычислить среднеарифметическое значение времени отверждения клея, внести его в табл. 2.1 и по расчетным средним значениям построить график зависимости времени отверждения клея от его концентрации.

2. Влияние температуры клеевого раствора на его время отверждения

В пробирку налить любой из трех клеевых растворов с известной концентрацией и временем отверждения, измерить его температуру. Поместить пробирку в водяную баню, нагреть его до температуры 50° С и определить время отверждения. Отсчет времени по секундомеру вести по достижении клеевого раствора указанной температуры. Опыт повторить при температуре 60° С и 70° С. По окончании работы построить график зависимости времени отверждения клеевого раствора от температуры.

Отчет по лабораторной работе 2

**Изучение влияния концентрации и температуры
клеевого раствора на основе карбамидоформальдегидной смолы
на время его отверждения**

Смола _____

Исходные параметры смолы:

- концентрация смолы, % _____
- концентрация ионов водорода, рН _____
- вязкость условная, с _____

Все проводимые расчеты должны быть отражены в отчете.

Результаты расчетов и опытов свести в табл. 2.1.

Построить:

- график зависимости времени отверждения от концентрации смолы (рис. 2.1);
- график зависимости времени отверждения от температуры водяной бани (рис. 2.2).

Таблица 2.1.

Исследование влияния концентрации смолы на скорость отверждения

Показатели	Номер клеевого раствора		
	1	2	3
Масса товарной смолы (исходная), m т.с, Г			
Концентрация (по заданию), %			
Количество добавляемой в смолу воды, m воды, Г			
Коэффициент рефракции, n , %			
Концентрация фактическая, K факт %			
Кол-во отвердителя, г/мл			
Время отверждения, T_{отв} , с			

***Примечание:** В таблицу заносятся только среднеарифметические показатели опытов.



Рис. 2.1. Зависимость времени отверждения от концентрации смолы

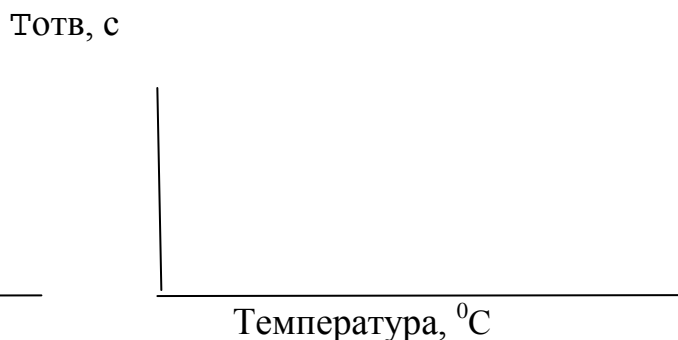


Рис. 2.2. Зависимость времени отверждения от температуры

Заключение по результатам испытаний:

1. Характеристика зависимостей (по рис. 2.1 и 2.2).
2. Рекомендации по практическому использованию времени отверждения клеев при производстве фанеры и древесных плит.

Выполнил:

Проверил:

Лабораторная работа 3

Изучение влияния количества отвердителя в карбамидоформальдегидной смоле на время отверждения клеевого раствора

Лабораторное оборудование:

- весы аналитические АДВ-200М;
- весы технические 1-го класса;
- пробирка;
- стакан химический на 50 мл;
- водяная баня;
- пробиркодержатель;
- мешалка алюминиевая;
- секундомер;
- рН-метр 673 М.

Порядок выполнения работ

Поместить в три стакана по 30 г карбамидоформальдегидной смолы. Рефрактометрическим методом определить ее исходную концентрацию и рН среды. В каждый стакан внести хлористый аммоний (в процентах от сухого остатка смолы по заданию преподавателя). Для каждой навески смолы рассчитать объем вводимого отвердителя в виде порошка или 20%-ного водного раствора NH_4Cl по формулам.

Количество отвердителя в виде порошка:

$$m_{\text{отв}} = \frac{m_c * d}{100},$$

Количество отвердителя в виде раствора:

$$m_{\text{отв}} = \frac{m_c * d}{K_{\text{отв}}},$$

где m_c – навеска смолы, г,

$m_{\text{отв}}$ – количество вводимого в смолу отвердителя, %,

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

d – количество отвердителя по заданию, %.

Расчет массы сухого остатка смолы:

$$m_c = \frac{m_{\text{м.с}} * K_c}{100},$$

где $m_{\text{м.с}}$ – масса товарной (жидкой) смолы, г,

K_c – концентрация смолы, %.

1. Влияние количества отвердителя на время отверждения клея

Для каждого клеевого раствора определить три раза время отверждения клея. По полученным данным вычислить среднеарифметическое значение времени отверждения клея и по расчетным средним значениям построить график зависимости времени отверждения клея от количества отвердителя.

2. Влияние рН среды на время отверждения клея

Взять любой из клеевых растворов и через каждые 15 мин. определять его рН в течение одного часа. По полученным экспериментальным данным построить график зависимости рН клеевого раствора от времени взаимодействия смолы и отвердителя.

Отчет по лабораторной работе 3

Изучение влияния количества отвердителя в карбамидо-формальдегидной смоле на время отверждения клеевого раствора

Марка смолы _____

Исходные параметры смолы:

- концентрация смолы, % _____
- концентрация ионов водорода, рН _____
- вязкость условная, с _____

Все проводимые расчеты должны быть отражены в отчете.

Результаты расчетов и опытов свести в табл. 3.1 и 3.2.

Построить:

- график зависимости времени отверждения от количества отвердителя, введенного в смолу (рис. 3.1);
- график зависимости Рн клеевого раствора от времени взаимодействия смолы и отвердителя (рис. 3.2).

Таблица 3.1.

Изменение времени отверждения от количества отвердителя

Показатели	Номер клеевого раствора		
	1	2	3
Масса смолы, г			
Количество отвердителя (по заданию), %			
Количество отвердителя, г/мл			
Рн клеевого раствора			
Время отверждения, Тотв, с			

***Примечание:** В таблицу заносятся только среднеарифметические показатели опытов.

Таблица 3.2.

Изменение Рн от времени взаимодействия отвердителя со смолой

Время с момента приготовления клея, мин	0 мин.	15 мин.	30 мин.	45 мин.	60 мин.
Рн клеевого раствора					



Рис. 1. Зависимость времени отверждения от количества отвердителя



Рис. 2. Изменение Рн клея от продолжительности его хранения

Заключение по результатам испытаний:

1. Рекомендации по оптимальному количеству отвердителя.
2. Привести примеры по использованию исследованных способов регулирования времени отверждения $T_{отв}$ в деревообработке и производстве клееных конструкций.

Выполнил:

Проверил:

Лабораторная работа 4

Испытание фенолформальдегидной смолы

Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе - первые синтетические связующие, которые появились в начале XX века и предназначались для склеивания древесины. До сих пор роль этих смол и клеев на их основе весьма значительна. Они применяются для производства водостойкой фанеры, бакелизированной фанеры, ДСтП, древесных слоистых пластинок, деревянных конструкций.

Фенольные смолы получают конденсацией фенола и формальдегида в соотношении 1:1; 1:1,5. Реакция ведется в присутствии щелочных катализаторов.

Фенольные клеи бывают холодного и горячего отверждения. Клеи горячего отверждения не требуют введения в смолу отвердителей. Отверждение их ведется при действии высокой температуры (табл. 3). Клеи холодного отверждения требуют добавления отвердителей, а именно органи-

ческих сульфокислот или смеси сульфонафтенных кислот (контакт Петрова) (табл. 4).

Таблица 3

Физико-химические показатели жидких фенолоформальдегидных смол горячего отверждения

Показатель	Нормативные значения для смол марок				
	СФЖ-3013 /ЦНИИФ-В/	СФЖ-3011/С-1/	СФЖ-3014 /ЦНИИФ-А/	СФЖ-3016 /Б/	СФЖ-3009 /ВИАМ-Б/
1	2	3	4	5	6
Внешний вид	Однородная жидкость без механических примесей от красно-коричневого до темно-вишневого цветов				
Содержание сухих веществ, %	39-43	43-47	45-59	55	-
Условная вязкость по вискозиметру, с ВЗ-4 при 20С	40-130	120-400	17-90	150-450	500-900
Содержание бромирующих веществ в пересчете на свободный фенол, %	11-15	12-20	12-14	-	-
Щелочность в пересчете на NaOH, не более, %	4,5-5,5	3-3,5	6,5-7,5	-	-
pH	-	-	-	-	-
Содержание свободного фенола, не более, %	0,18	2,5	0,1	5,0	20
Содержание свободного формальдегида, не более	0,18	0,5-1,0	0,15	4,0	-

Таблица 4

Физико - химические показатели жидких фенолоформальдегидных смол холодного отверждения

Показатель	Нормативные значения для смол марок			
	ВИАМ-Б	ВИАМ-Ф9	СФЖ-3016	СФХ
Содержание сухих веществ не менее, %	80	62-68	70	50-55
Содержание свободного фенола, не более, %	21	2,5	5,0	1,0
Вязкость по ВЗ-1 при 20 С, сек.	30-60	30-60	10-30	10-60
Бромирующие вещества, не менее, %	-	Не регламентируются	Не регламентируются	20
Щелочность в пересчете на NaOH не более, %	-	Не регламентируются	Не регламентируются	2,0

Примечание. СФХ-малофенольная смола холодного отверждения. Смолу получают дробной конденсацией при увеличенном соотношении фенол: формальдегид. ВИАМ-Б получают при соотношении фенол: формальдегид 1:1.

Лабораторная работа 5

Анализ фенолформальдегидных смол и клеев на их основе

Вышеназванные смолы и клеи на их основе анализируются по следующим физико-химическим показателям:

- внешний вид;
- концентрация (сухой остаток);
- вязкость;
- щелочность;
- содержание свободного фенола;
- содержание свободного формальдегида;
- время отверждения.

5.1. Определение щелочности смолы

Наличие щелочи в фенолформальдегидной смоле определяется условиями ее получения, т.е. участием в конденсации исходных продуктов щелочных катализаторов. Высокое значение щелочности приводит к быстрому отверждению смолы или клея, но при этом снижается водостойкость клеевого соединения и его диэлектрические свойства. Низкие значения щелочности смолы при действии высоких температур могут привести к преждевременному ее отверждению. Количество щелочи в готовых смолах должно быть от 2,5 до 5% от веса фенола.

Лабораторное оборудование:

- химический стакан на 50 мл;
- весы аналитические АДВ-200 м;
- весы технические 1-го класса;
- рН-метр 673 М;
- пипетка на 50 мл.

Порядок выполнения работы

Взвесить пустой стакан и отвесить в нем 1 г смолы с точностью до 0,0002 г. В стакан с навеской смолы влить 20 мл спирта, перемешать и добавить 70 мл дистиллированной воды. Перед этим предварительно проверяют рН спирта и воды, которое должно быть равно 7. В стакан со смесью погружают электроды рН-метра и при перемешивании титруют его 0,1 Н раствором до значения рН=7.

Содержание щелочи X в процентах вычисляют по формуле, %.

$$X = \frac{VK0,004 \cdot 100}{m_c};$$

где V - объем 0,1 Н раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;

K=0,95 - поправочный коэффициент 0,1 Н раствора HCl;

0,004 - общее количество щелочи, соответствующее 1 мл 0,1 Н раствора HCl, г

m_c - масса смолы, г.

Провести два параллельных опыта. Расхождение между ними не должно превышать 0,1 % при содержании щелочи до 1% и не должно превышать 0,2 % при содержании щелочи более 1%. За конечный результат принимают среднее значение параллельных опытов.

5.2. Определение прочности и деформационных свойств клеев

Клеи в композиционных материалах, в том числе клеевых соединениях, находятся в виде тонких пленок. В связи с этим при определении механических характеристик клеев желательнее проводить испытания на пле-

ночных образцах. Этот метод по ГОСТ 14236-69, пригоден для испытания на растяжение, для получения и испытания эластичных полимеров, предельная деформация которых превышает 10%. Для более хрупких материалов используются объемные образцы в виде гантели. ГОСТ 11262-76/80// (рис. 5).

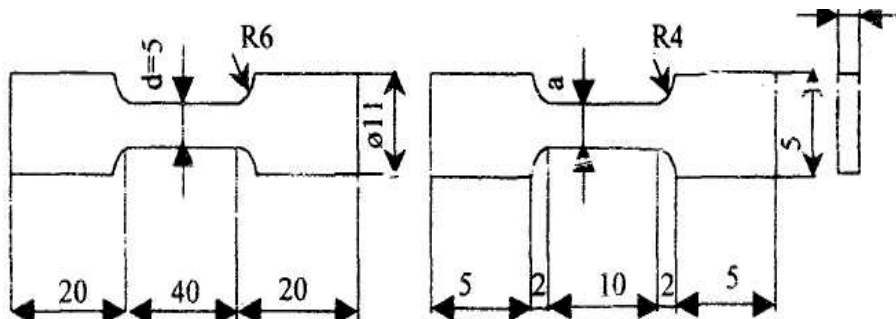


Рис. 5. Образцы для испытания клеев на одноосное растяжение:
а - стандартный объемный образец в виде гантели;
б - пленочный образец

Для изготовления объемных образцов в виде гантели по ГОСТ 11262-76/80/ используется метод заливки клея в разъемную пресс-форму, табл. 1. Для исключения из заливаемого в пресс-форму клея воздушных включений и пустот используют электрическое устройство в вакууме.

Таблица 5

Параметры пресс-формы

Параметр	Образец типа гантели
Общая длина, не менее, мм	150
Расстояние между отметками, определяющими положение кромок зажимов на образце, мм	115±5
Длина рабочей части, мм	60±0,5
Расчетная длина	50±0,5
Ширина головки	20±0,5
Ширина рабочей части, мм	10±0,5
Толщина	4±0,4/от 1 до 10/
Радиус закругления, не менее	60

1. Образцы должны иметь гладкую, ровную поверхность, без вздутий, сколов, трещин, раковин.
2. Для испытания используют не менее пяти образцов.
3. Образцы конденсируются не менее 16 ч при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажностью $50\pm 5\%$.

4. Время от окончания изготовления формованных образцов до их испытания должно составлять не менее 16 ч. и время на их конденсирование.

Испытание проводится на машине Р-5, при скорости раздвижения зажимов, которая должна соответствовать табл. 6.

Таблица 6

Скорость, мм / мин	Допустимая погрешность, мм / мин
1	±0,5
2/2,5/	±0,4
5	±1,0
10	±1,0
20/25/	±2,0
50	±5,0
100	±10,0
200/250/	±20,0
500	±50,0

Проведение испытаний

1. Перед испытанием на образцы наносят необходимые метки в соответствии с табл. 5. Метки не должны ухудшить качество образцов.

2. Толщину и ширину образцов измеряют в трех местах: в середине и на расстоянии 5 мм от меток, и берут среднее арифметическое, по которому вычисляют начальное поперечное сечение.

Прочность при разрыве τ в МПа /Н/мм / вычисляют по формуле:

$$\tau = P/S,$$

где P - нагрузка, при которой образец разрушается, Н;

S - поперечное сечение образца, первоначальное, мм.

Испытание образцов производится на разрывной машине Р - 5.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие вещества применяют для производства фенолформальдегидных и карбамидоформальдегидных смол?
2. Основные физико-химические показатели карбамидных и фенольных смол?
3. Марки карбамидных и фенольных смол.
4. Что такое концентрация смолы и как ее определяют?
5. Что такое клеевая композиция?
6. Как определить условную вязкость смолы или клея?
7. Как определить время отверждения клеевого раствора?
8. Как влияет концентрация смолы на время ее отверждения?
9. Какие отвердители применяются для отверждения клеев?

10. Рефрактометрический метод определения концентрации смол.
11. Как влияет количество отвердителя на время отверждения клея?
12. Механизм отверждения карбамидных клеев.
13. Для чего определяют рН среды смол и клеев на их основе?
14. Что такое жизнеспособность клеевого раствора?
15. В каких единицах определяется условная вязкость?
16. Какая химическая реакция лежит в основе отверждения карбамидных и фенольных клеев?

ЛИТЕРАТУРА

1. Доронин, Ю.Г. Синтетические клеи в деревообработке [Текст] / Ю.Г. Доронин // Лесн. пром-сть, М., 1991.
2. Отлев, И.А. Справочник по производству ДСтП [Текст] / И.А. Отлев // Лесн. пром-ть, М., 1990.
3. Куликов, В.А. Производство фанеры [Текст] / В.А. Куликов // Лесн. пром-сть, М., 1976.