

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Братский государственный университет»

С.В. Денисов, Н.П. Плотников

ИСПЫТАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ И КЛЕЕВ НА ИХ ОСНОВЕ.

Лабораторный практикум

Братск 2012

Испытание синтетических смол и клеев на их основе/ С.В. Денисов, Н.П. Плотников. – Братск : ФГБОУ ВПО «БрГУ», 2012. – 45 с.

В лабораторном практикуме кратко рассмотрены общие сведения о клеях, применяемых в деревообрабатывающей промышленности, изложены задачи технического анализа смол и клеев, приведена методика исследований параметров последних.

Предназначено для бакалавров направления 250400 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» профиля 250403.62 «Технология деревообработки» и студентов специальности 250403.65 «Технология деревообработки» всех форм обучения

Рецензенты: **А. С. Янюшкин**, доктор технических наук,
профессор

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Отпечатано с оригинала автора

С.В. Денисов, Н.П. Плотников , 2012
ФГБОУ ВПО «БрГУ», 2012
Тираж 100 экз.

Введение

Склеивание - один из перспективных и широко используемых способов соединения различных материалов, имеющий особо важное значение для деревообрабатывающей промышленности в области производства клееных материалов. При производстве фанеры, древесностроительных плит, древесностружечных плит, гнутоклееных деталей склеивание является единственным видом соединений.

Склеивание позволяет в значительной степени снижать материалоемкость изделий, улучшать физико-механические и эксплуатационные свойства древесных материалов (прочность, формо-устойчивость, огне-, био- и химическую стойкость и т.д.), устранять анизотропию прочностных свойств, более полно использовать низкосортные пиломатериалы и отходы, получать детали крупных сечений и размеров.

Видов изделий и материалов из древесины, в производстве которых используется склеивание, очень много. Это мебель, клееные деревянные конструкции (балки, арки, рамы, фермы), строительные изделия (паркетные доски, оконные и дверные блоки и т.п.), планеры, лодки, лыжи и другой спортивный инвентарь, элементы вагонов, кузовов автомобилей, контейнеры и т.п.

Клей, являясь составной частью клеевых соединений, во многом предопределяет свойства, качество и стоимость клееных материалов. Поэтому все клеевые материалы должны до поступления их в производство проверяться на соответствие нормам технических условий, а также подвергаться непрерывному анализу технологических свойств, необходимых для корректировки и обеспечения рациональных режимов склеивания, являющихся первостепенными в эффективности производства и получении продукции высокого качества.

Настоящий лабораторный практикум предназначен для студентов, обучающихся по специальности 250403.65 «Технология деревообработки» и бакалавров профиля 250403.62 «Технология деревообработки» в целях закрепления теоретической и приобретения практической подготовки специалистов в области склеивания древесины.

Лабораторная работа № 1

ИСПЫТАНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И КЛЕЕВ НА ИХ ОСНОВЕ, КЛЕЁВ ПВАД.

Цель работы: изучение физико-химических показателей фенолоформальдегидных и карбамидоформальдегидных смол, ПВАД и клеев на их основе, а также методов их определения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) научиться определять основные показатели физико-химических свойств фенолоформальдегидных и карбамидоформальдегидных смол, ПВАД и клеев на их основе;
- 2) провести лабораторные испытания смол и клеев и на основе их результатов дать сравнительную оценку с требованиями по ГОСТ на синтетические смолы.

1. Общие сведения о клеях

Клеями, применяемыми для склеивания, называют такие составы веществ, которые после нанесения их на поверхности склеиваемых материалов обладают свойством при определенных условиях (нагреве, охлаждении, вследствие химических реакций) отверждаться и прочно соединять приведенные в контакт материалы.

В деревообрабатывающей промышленности широко применяются клеи на основе синтетических смол, реже используются белковые клеи.

В состав клея, наряду с основным ингредиентом – смолой, могут входить растворители, стабилизаторы, наполнители.

В качестве растворителей синтетических смол чаще всего используется вода. В некоторых случаях использование растворителей не требуется, например для клеев-расплавов

Отвердители добавляются в синтетические смолы с целью ускорения процесса отверждения клея. Например, для карбамидоформальдегидных смол горячего отверждения отвердителями являются аммониевые соли сильных кислот - хлористый аммоний, серноокислый и фосфорноокислый аммоний, а для карбамидоформальдегидных смол холодного отверждения растворы слабых кислот - щавелевой, молочной, лимонной.

Стабилизаторы вводятся в состав клеев с целью увеличения срока их годности, т.е. для длительного сохранения свойств клея (вязкости, жизне-

способности). В качестве стабилизаторов используются ацетон, спирт и др.

Наполнители вводят в клей для придания ему необходимых эксплуатационных свойств и уменьшения расхода. За счет наполнения клеев обеспечивается повышение их вязкости при неизменной концентрации, снижается величина усадки клея в процессе его отверждения, в результате чего уменьшается глубина проникновения клея в древесину, предотвращается просачивание его на наружные поверхности тонких слоев, снижается величина усадочных напряжений в клеевом слое, повышается разрывная прочность клеевого соединения и т.д. В качестве наполнителей используются мел, ржаная и древесная мука, каолин, гидролизный лигнин, альбумин, асбестовые и стеклянные волокна, крахмал и др.

Пластификаторы добавляются в клеевую композицию для повышения эластичности клеевых пленок после отверждения. Наиболее часто для этой цели используют диэтиленгликоль, глицерин, сложные эфиры. Пластифицирующее действие на клей оказывают и наполнители, содержащие клейковину, например, мука злаковых, крахмал.

Антисептики - вещества, защищающие клеевые соединения от поражения насекомыми, воздействия микроорганизмов, грызунов - фенол, соли аммония, серосодержащие соединения.

Антипирены вводят в клей для придания им огнестойкости. Для этой цели используют хлор и бромсодержащие органические вещества, соединения сурьмы, бораты цинка, а также мел, порошкообразный асбест и др.

Тиксотропные добавки используют для придания клеям тиксотропных свойств, то есть способности удерживаться на поверхности. Для этого используют силикаты алюминия и кальция, аэросил и др.

Для экономии карбамидных клеев, уменьшения опасности просачивания их через тонкие слои и впитывания их в древесину наряду с наполнением применяют вспенивание, для чего в клей вводят вспениватели - карбонаты некоторых металлов, выделяющие углекислый газ, например, альбумин, сапонал, сапонин и др.

Иногда в целях придания лучшей текучести клею и смачивающей способности в состав последнего вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ) – ОП-10, АТЖ, алкиламины и др.

1.1. Классификация клеев

В деревообрабатывающей промышленности в настоящее время используются различные клеи, которые классифицируют по следующим признакам: по происхождению, по внешнему виду, водостойкости и по условиям склеивания.

По происхождению клеи делятся на природные, синтетические и минеральные.

К природным клеям относятся клеи животного и растительного происхождения.

Клеи животного происхождения в свою очередь подразделяются на:

- коллагеновые или глютиновые, для производства которых используется мездра шкур животных, сухожилия, хрящи, кости, чешуя рыб, пузыри;

- казеиновые – на основе обезжиренного творога;

- альбуминовые – на основе крови животных.

Клеи растительного происхождения подразделяются на:

- белковые (цина, люпин, соя, клещевина);

- крахмальные (картофель, рис, пшеница);

- целлюлозные.

Синтетические клеи различают по методам получения: полимеризационные (поливинилацетатные, полиакриловые, полихлорвиниловые), полученные в результате химической реакции полимеризации, и поликонденсационные (фенолформальдегидные, карбамидоформальдегидные, эпоксидные и др.), полученные в результате реакции поликонденсации.

Синтетические клеи подразделяются на однокомпонентные - состоящие из основного вещества - смолы и многокомпонентные, в состав которых наряду со смолами входят вспомогательные вещества (отвердители, наполнители, пластификаторы и др.)

К группе минеральных клеев (вяжущих) относятся силикатные и битумные.

По внешнему виду различают клеи: жидкие, порошкообразные и пленочные.

По водостойкости клеи разделяются на три группы: клеи повышенной водостойкости (резорциновые, фенолформальдегидные, эпоксидные) - клеевые соединения которых выдерживают воздействие кипящей воды в течение часа; клеи средней водостойкости (карбамидоформальдегидные, альбуминовые и др.) - обеспечивающие получение клеевых соединений, сохраняющих свойства под воздействием воды комнатной температуры в течение суток; неводостойкие клеи (поливинилацетатные, крахмальные и др.) - клеевые соединения которых разрушаются под воздействием влаги.

По условиям склеивания клеи делятся на клеи холодного и горячего отверждения.

Синтетические клеи разделяются на термопластичные и термореактивные. Термопластичные клеи под воздействием нагрева размягчаются, при охлаждении вновь отверждаются. Термореактивные клеи, наоборот, под воздействием нагрева отверждаются, причем процесс отверждения

необратим в исходное состояние. Отвержденные клеевые пленки не плавятся, не растворяются.

Все смолы конденсационного типа являются термореактивными, а полимеризационного типа термопластичными.

1.2. Требования, предъявляемые к клеям

Качество клеевого материала в значительной степени зависит от качества клея. Поскольку область применения клеевых материалов очень широка, а условия эксплуатации весьма разнообразны, при выборе клея для конкретных условий необходимо учитывать ряд специфических требований эксплуатационного, технологического и экономического характера.

1.2.1. Эксплуатационные требования

1. Клей должен создавать прочное клеевое соединение, для чего он должен иметь высокую адгезию к склеиваемому материалу и высокие когезионные свойства. Термин "адгезия" (прилипание) характеризует связь между двумя приведенными в контакт материалами различной природы, обусловленную спецификой взаимодействия между молекулами этих веществ. Характеризуется адгезия величиной силы, потребной на отрыв пленки клея от древесины.

Термин "когезия" характеризует связь частиц внутри данного тела, т.е. прочность отвержденного клея. Желательно, чтобы когезионная прочность отвержденного клея была выше прочности склеиваемого материала, например, древесины.

2. Клей после отверждения должен быть водостойким, т.е. должен сохранять свойства при длительном воздействии на него воды. Между тем структура и свойства клея, находящегося в твердой фазе, могут изменяться в результате набухания или экстракции водой водорастворимых ингредиентов клея - пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, и т.д. Водостойкость оценивается прочностью клеевых соединений после воздействия на последние горячей или холодной водой.

Водостойкость зависит от природы клея, его структуры, состава, степени отверждения, толщины пленки и т.д. Водостойкость может быть повышена термической обработкой клея или введением в него аппретированных наполнителей. Водостойкость клея необходима при изготовлении изделий, на которые может действовать перепад температуры (в судостроении, авиастроении, производстве тары и т.д.).

При выборе клея для конкретных условий эксплуатации клееной продукции необходимо учитывать степень водостойкости, при этом необходимо помнить, что стоимость клеев зависит, в том числе и от их водостойкости.

К тому же, клей должен быть атмосферостойким, т.е. должен сохранять свои свойства при длительном воздействии на него влажного воздуха, различных паров, которые вызывают набухание гидрофильных материалов, в результате адсорбции, которая сопровождается гидролитическим расщеплением молекулярных связей.

Особенно высоки эти требования для материалов, используемых при резком перепаде температур (например, в самолетах).

3. Клей должен быть биостойким. Выполнение этого требования важно в случае работы клееного материала в условиях внешней среды и при повышенной температуре. Последнее свойственно условиям тропического климата. Если в составе клея есть белки и углеводы, они могут стать питательной средой для микроорганизмов (грибков и плесени), что приводит к разрушению клея. Поэтому желательно иметь в составе клея ядовитые для микроорганизмов вещества.

4. Клей должен быть термостойким, т.е. сохранять свойства клеевых соединений в процессе эксплуатации под воздействием высоких температур.

5. Клей должен быть эластичным. Необходимость такого требования может возникнуть при изготовлении фанеры, наружные слои которой выполняются из материала, по своим свойствам отличающегося от древесины, с различным коэффициентом линейного расширения, например, фанера, облицованная металлом, пластиком и другим материалом.

6. Клей после отверждения должен быть бензо- и маслостойким, т.е. при соприкосновении с углеводородами он не должен набухать в них, так как это отражается на его прочности.

7. Клей должен быть нейтральным к древесине, т.е. не должен разрушать волокна древесины и изменять ее цвет.

Цвет древесины может изменяться при сильной щелочности клея и содержания в древесине танинов.

8. Клей должен обеспечивать получение долговечного клеевого соединения. На долговечность клеевых соединений оказывают влияние кислород воздуха, влажность среды, различные излучения и т.д.

9. Клей не должен быть очень твердым, иначе при механической обработке клеенных материалов он будет оказывать абразивное действие на режущий инструмент, ускоряя его износ.

1.2.2. Технологические требования

1. Клей должен иметь определенную вязкость, если клей предназначен для склеивания шпона, то вязкость его должна быть подобрана так, чтобы он хорошо смачивал поверхности древесины и хорошо распределялся по ним, создавая тонкий непрерывный слой.

Применение низковязкого клея создает опасность его поглощения древесиной и получения несплошной клеевой прослойки. Излишне вязкий клей плохо смачивает древесину, его трудно нанести тонким слоем, поэтому появляется опасность получения клеевого соединения пониженной прочности.

2. Клей не должен быть токсичным, т.е. не должен во время его применения выделять вредных для организма человека продуктов.

3. Клей должен быть прост как в отношении его приготовления, так и при нанесении на подлежащие склеиванию поверхности.

4. Клей должен иметь стабильные свойства, в частности его вязкость не должна быстро изменяться при хранении. Выполнение этого требования дало бы возможность централизованного изготовления клея на специализированных предприятиях и транспортировки его на значительные расстояния.

5. Клей должен обладать достаточной жизнеспособностью, т.е. временем от момента его приготовления до момента, когда его нельзя применять вследствие недопустимого повышения вязкости или даже желатинизации, должно быть достаточно большим. При холодном склеивании, исходя из технологических соображений, жизнеспособность клея определяется продолжительностью сборки склеивания пакетов. Для условий производства удобно, чтобы жизнеспособность клея была несколько больше длительности рабочей смены.

6. Клей при отверждении не должен выделять большого количества летучих веществ, так как наличие избыточного их количества может привести к образованию «пузырей» (непроклея) после распрессовки, а также обуславливает применение повышенных давлений прессования склеиваемых пакетов, что, в итоге, приводит к увеличению упрессовки материала.

7. Клей должен отверждаться при возможно меньших температурах, так как высокая температура может отрицательно влиять на качество древесины, снижать влажность готового продукта, и т.е. создавать опасность коробления листов фанеры при нахождении их во влажной среде.

1.2.3. Экономические требования

1. Сырье должно быть доступным.
2. Стоимость должна быть минимальной.
3. Клей должен иметь достаточно высокую скорость отверждения, способствующего повышению производительности оборудования и, следовательно, снижению себестоимости склеивания.
4. Оборудование должно быть простым и дешевым.
5. Капитальные затраты на организацию производства клея должны быть минимальными, что обеспечит быструю их окупаемость.
6. Клей должен иметь хорошие диэлектрические свойства.

Клеев, отвечающих всем требованиям, не существует, поэтому при выборе клея необходимо учитывать условия эксплуатации клеев: технологии нанесения и требования безопасности.

1.3. Приготовление и улучшение свойств клея

Вопросу приготовления клея следует уделить особое внимание, т.к. при точном соблюдении рецептуры клея, введение в состав клея необходимых добавок (наполнителей, вспенивателей и др. компонентов) при соблюдении режимов склеивания можно добиться получения продукции с заданными свойствами и гарантированным качеством склеивания.

Клеи приготавливаются, как правило, в количествах, определенных объемами производства и их удельным расходом. При этом обязательно учитывается жизнеспособность клея.

Приготовление клея заключается в механическом смешивании требуемых компонентов непосредственно перед применением.

Для приготовления больших объемов клеев используют специальные смесители, представляющие собой аппарат цилиндрической формы со сферическими днищами с клеемешалками, лопастями или клеемешалками, снабженными планетарными механизмами. Вместимость стационарных смесителей - 300÷500 л, а смесителей, располагаемых непосредственно над клеенаносящими станками - 100÷200 л. Частота вращения мешалки в смесителе до 1450 мин⁻¹. Для предотвращения нагрева клея и, т.о., снижения жизнеспособности, смесители снабжены водяными рубашками.

Отвердители в смолу вводят в твердом виде (порошок) или в виде 20%-ного раствора. При введении порошка рекомендуется предваритель-

но смешать его с небольшим количеством смолы, а затем медленно, при постоянном перемешивании, вливать в смеситель с клеевым раствором.

Если в состав клея входит наполнитель, его вводят последним, после тщательного перемешивания смолы с отвердителем и другими компонентами.

После образования массы однородной консистенции (продолжительность смешивания 15-30 мин.) осуществляется контроль вязкости клея.

Как отмечалось ранее, для придания определенных свойств клею, последний может вспениваться, в него могут вводиться поверхностно-активные вещества, пластификаторы и т.п.

Для целенаправленного изменения свойств клеи могут быть модифицированы специальными добавками. Модификаторы вводятся для повышения прочности, снижения токсичности, повышения теплостойкости и т.д. Так, например, для повышения водостойкости карбамидоформальдегидных клеев в них добавляют фенол, меламин или резорцин, может добавляться фенолоформальдегидная смола; для повышения эластичности - каучуковые латексы ЛНТ-1, Л-4, Л-7..

2. Анализ физико-химических свойств синтетических смол и клеев на их основе

2.1. Основы техники безопасности при работе со смолами, клеями

Используемые в деревообрабатывающей промышленности синтетические смолы и их компоненты содержат вредные для организма человека вещества. Токсичность фенолформальдегидных смол обусловлена наличием в них в свободном состоянии фенола и формальдегида, а также органических растворителей (ацетона, дихлорэтана и др.), катализаторов (щелочи, кислоты) и других вредных компонентов.

При попадании на кожу фенол вызывает ожоги, оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки. При вдыхании паров фенола наблюдается раздражение дыхательных путей, расстройство пищеварения, общая и мышечная слабость.

Формальдегид - ядовитый газ с резким запахом, оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки носа, глаз, дыхательных путей, вызывает дерматит, оказывает аллергическое действие на организм человека. Водный раствор формальдегида - формалин.

Большую опасность представляют многие смолы, например, эпоксидные и, особенно, их отвердители. При нагревании эпоксидные смолы

выделяют эпихлоргидрин и толуол, оказывающие чрезвычайно вредное влияние на нервную систему и печень человека. Очень большой токсичностью обладают полиуретановые клеи. Учитывая, что это далеко не полный перечень токсичных материалов, содержащихся в смолах или входящих в компоненты клеев, следует соблюдать максимальную осторожность, при работе с последними (приготовлении, анализе, применении).

В связи с изложенным, при работе с синтетическими клеями необходимо руководствоваться следующим:

- к работе с синтетическими клеями допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности, промсанитарии и противопожарной профилактике, изучившие порядок проведения работы;
- при работе запрещается отвлекаться, принимать пищу, пить воду;
- запрещается использовать химическую посуду, как пищевую;
- запрещается пробовать на вкус или нюхать химические реактивы;
- исследование параметров смол и клеев, выделяющих токсичные продукты, необходимо проводить в специальных вытяжных шкафах;
- при работе со смолами (клеями) в ряде случаев необходимо пользоваться спецодеждой и индивидуальными защитными средствами (фартуками, резиновыми перчатками, защитными очками, марлевыми повязками);
- при пожаре действовать в соответствии с инструкцией по противопожарной безопасности;
- при несчастных случаях необходимо до прибытия врача оказать первую помощь пострадавшему.

Помещения цехов и лабораторий, где приготавливаются клеи или проводится исследование их параметров, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей содержание вредных примесей (веществ), не превышающее следующих предельно допустимых концентраций (ПДК) в производственных помещениях, мг/м³: фенол - 0,3; формальдегид - 0,5; дибутилфталат - 0,5; эпихлоргидрин - 1,0; аммиак - 20,0; ацетон - 200,0; бензин - 100,0; винилацетат - 1,0.

В случае раздражения дыхательных путей необходимо выйти на свежий воздух. При потере сознания пострадавшему необходимо сделать на свежем воздухе искусственное дыхание.

При попадании фенола на кожу или слизистые оболочки, необходимо немедленно удалить фенол мыльной пеной (водой), спиртом, или раствором соды, затем промыть водой и смазать обожженное место мазью от ожогов.

Формалин смывается с кожных покровов и одежды струей воды.

Ожоги щелочами следует промывать струей воды, слабым раствором уксусной кислоты, и снова - водой. Затем обожженное место смазывается

мазью от ожогов, спиртом. В случае попадания щелочи в глаза - промыть водой, затем насыщенным раствором борной кислоты.

При ожогах кислотами необходимо протереть обожженное место тканью, промыть водой или 3% раствором пищевой соды, смочить спиртом. Необходимо постоянно помнить, что неаккуратность, невнимательность, незнание свойств веществ, пренебрежение к токсичности испытуемых материалов могут повлечь за собой несчастные случаи.

2.2. Оценка внешнего вида смол

Испытываемая смола наливается в стеклянный сосуд (стакан и др.) и осматривается в проходящем свете. Чистая стеклянная палочка помещается в испытуемую жидкость, затем, поднимая палочку, следят за истечением струи. Оценивают цвет, прозрачность, однородность, отсутствие сгустков, комочков. Следует обращать внимание на наличие примесей (минеральные примеси, др. частицы и т.д.)

Клея, содержащие наполнители, для оценки внешнего вида наносят тонким слоем на стеклянную пластинку.

2.3. Определение вязкости смол

Вязкостью или внутренним трением называется свойство жидкостей оказывать сопротивление при перемещении внутренних слоев относительно друг друга. Возникающая при этом тормозящая сила называется силой внутреннего трения и выражается формулой:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dV}{dl}, \quad H \quad (2.1)$$

где: F - сила внутреннего трения;

η - коэффициент внутреннего трения (динамическая вязкость);

S - площадь поверхности трущихся слоев;

V - скорость относительного перемещения жидкости;

l - расстояние между слоями жидкости.

Согласно выражению 2.1 вязкость измеряется силой, которую испытывает единица поверхности одного из взаимодействующих слоев со стороны другого слоя, при расстоянии между ними, равном единице длины и скорости слоев относительно друг друга, равной единице скорости. Вязкость, определяемую таким способом, называют динамической, измеряется она в $Pa \cdot c$ или $H \cdot c / m^2$.

Кроме вязкости динамической, часто пользуются понятием кинематическая вязкость (ν), представляющим собой отношение динамической вязкости жидкости (η) к ее плотности (ρ).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \text{ м}^2/\text{с} \quad (2.2)$$

Динамическая вязкость определяется методом ламинарного истечения жидкости через калиброванное отверстие. Согласно закону Пуайзеля:

$$Q = \frac{\pi \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot P \cdot T, \text{ м}^3 \quad (2.3)$$

где: l - длина капилляра;

Q - объем вытекающей жидкости;

r - радиус капилляра;

P - давление;

T - время истечения жидкости.

Несмотря на простоту метода, так называемая "абсолютная вязкость" (динамическая и кинематическая) в практике определяется редко, т.к. в силу специфических особенностей коллоидные и гидрофильные растворы, эмульсии и суспензии не подчиняются закону Пуайзеля, поэтому указанный метод истечения жидкостей через капилляры не всегда точен.

Наиболее широко используется понятие условной вязкости, измеряемой в условных или относительных единицах (секундах или условных градусах). Условная вязкость определяется продолжительностью истечения определённого объема исследуемой жидкости через отверстие (сопло) заданного диаметра, иногда условная вязкость определяется как отношение времени истечения испытуемой жидкости, например, смолы ко времени истечения стандартной жидкости, например, воды. Приборы для определения вязкости жидкостей называются вискозиметрами.

2.3.1. Порядок определения вязкости смол с помощью вискозиметра ВЗ-1

Вискозиметр ВЗ-1 (рис. 2.1), выпускаемый по ГОСТ 9070, служит для определения условной вязкости низковязких жидкостей (с диаметром сопла $2,5 \pm 0,025$ мм и $5,40 \pm 0,025$ мм для измерения жидкостей вязкостью соответственно $12 \div 150$ с $50 \div 200$ с).

Порядок определения условной вязкости по вискозиметру по ВЗ-1.

В ванну 3 вискозиметра наливают воду для поддержания температуры смолы в пределах $20 \pm 0,5$ °С. Сопло 4 закрывают стержнем 6 и во внутренний резервуар 1 наливают смолу до указателя уровня 2. Установочными винтами штатива регулируют, чтобы уровень смолы находился в одной плоскости с указателем уровня. Внутренний резервуар закрывают крышкой 5, в отверстие которой вставляют термометр. Под сопло устанавливают мензурку с меткой 50 мл. После поднятия пузырьков воздуха на поверхность смолы и при ее термостатировании быстро вынимают стержень. Одновременно с выходом смолы из сопла вискозиметра включают секундомер. По достижении смолой уровня метки 50 мл секундомер останавливают и отсчитывают время истечения с погрешностью не более 0,2 с. Опыт повторяется, а затем определяется среднее арифметическое трех наблюдений.

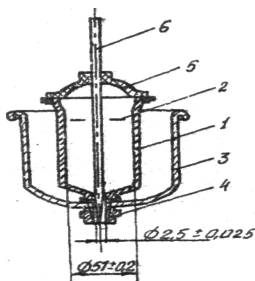
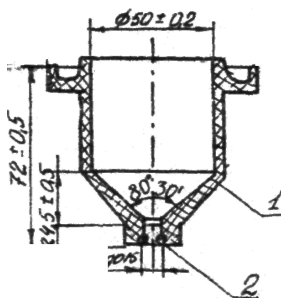


Рис. 2.1 Вискозиметр ВЗ-1.

1 - резервуар; 2 - указатель уровня; 3 - ванна; 4 - сопло;
5 - крышка; 6 - стержень.

2.3.2. Порядок определения вязкости с помощью вискозиметра ВЗ-246



Вискозиметр ВЗ-246 (ВЗ-4) (ГОСТ 9070) служит для определения условной вязкости жидкостей (получил широкое распространение в деревообрабатывающей промышленности).

Вискозиметр ВЗ-4 (рис. 2.2) представляет собой цилиндрический резервуар 1, вместимостью 100 мл с соплом 2 диаметром $4 \pm 0,015$ мм в нижней конической части.

Рис. 2.2. Вискозиметр ВЗ-4.
1-резервуар; 2-сопло

Перед началом опыта вискозиметр должен быть чисто вымыт и высушен. Вязкость смол необходимо определять при температуре $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, для чего температура испытуемой жидкости доводится до требуемой величины с помощью термостата. Основание вискозиметра устанавливают в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра ставится стеклянная колба емкостью 150-200 мл, отверстие вискозиметра снизу закрывают и последний наполняют испытуемой жидкостью. Избытки смолы (клея) снимают стеклянной палочкой.

Открывают отверстие сопла и одновременно с появлением смолы из сопла включают секундомер.

Время, требуемое для истечения смолы из вискозиметра, является условной вязкостью и измеряется в секундах. За величину условной вязкости принимают среднее арифметическое трех наблюдений.

2.4. Определение концентрации смолы

Для определения концентрации (сухого остатка) существуют два метода:

- весовой ;
- рефрактометрический

При применении первого метода необходимо взвесить на аналитических весах стеклянную или металлическую пластину, нанести на нее равномерным тонким слоем смолу в количестве 1,5-2 г. Произвести взвешивание пластинки со смолой, затем поместить пластинку в сушильный шкаф на 2 часа при $t=100 \pm 5^\circ\text{C}$. После сушки пластину со смолой охладить и взвесить с точностью до 0,01 г. Повторные взвешивания производить через каждые 30 минут до получения постоянного веса.

Содержание сухого остатка в смоле рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

где: A - вес смолы до высушивания, г.;

B - вес смолы после высушивания, г.

Для сравнительно быстрого определения концентрации различных жидких смол применяется рефрактометрический метод. Этот метод основан на явлении внутреннего отражения или преломления светового луча. Коэффициент рефракции или коэффициент преломления для исследуемых растворов на рефрактометре ИРФ-22 находятся в пределах от 1,300 до 1,540.

Порядок определения массовой доли сухого остатка экспресс-методом с применением рефрактометра ИРФ-22

Для ускоренного определения концентрации смол применяется рефрактометрический метод, основанный на измерении показателя преломления света контролируемого раствора.

Преломление света (рефракция) обусловлено различными скоростями распространения света в различных средах. Свет, падая на поверхность раздела сред под углом падения α (см. рис. 2.7), преломляется и распространяется во второй среде под углом преломления β . При этом отношение синусов углов падения и преломления пропорционально отношению скоростей распространения света в первой и второй средах:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n \quad (2.5)$$

где v_1 и v_2 — соответственно скорости света в 1-ой и 2-ой средах;
 n - показатель преломления или коэффициент рефракции.

Коэффициент рефракции раствора смолы или клея зависит от природы основного вещества (полимера, белка и т. п.), концентрации его в растворе и температуры. Для измерения коэффициента рефракции с целью оценки концентрации растворов смол и клеев при постоянной температуре применяются рефрактометры типа РЛ-2, РЛУ, ИРФ и др.

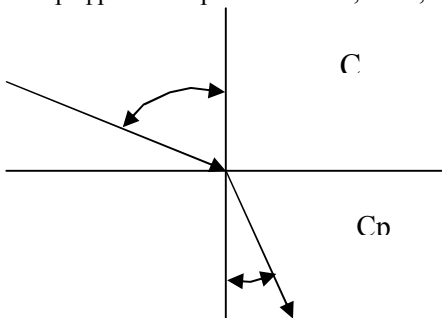


Рис. 2.3 Схема изменения направления светового луча

Прибор ИРФ-22 представляет собой современную модель рефрактометра Аббе (рис.2.4). Он состоит из следующих основных частей: корпуса 1, измерительной головки 2 и зрительной трубы 3 с отсчетным устройством. В измерительной головке находится призмный блок Аббе, который

жестко связан со шкалой отсчетного устройства, расположенной внутри корпуса. Шкала подсвечивается зеркалом 14 и проектируется специальной оптической системой в поле зрения трубы.

Таким образом, в поле зрения трубы одновременно видны граничная линия, крест нитей, деления шкалы и визирный штрих шкалы. Чтобы найти границу раздела и совместить ее с перекрестием, необходимо вращая маховичок 10, наклонить измерительную головку. Окрашенность наблюдаемой границы устраняется поворотом компенсатора с помощью маховичка 11. Вместе с компенсатором одновременно вращается барабан 12 со шкалой, по которой в случае необходимости можно измерить дисперсию вещества. Подсветка исследуемого вещества осуществляется с помощью зеркала 13 дневным светом или от электрической лампы накаливания.

Измерение показателя преломления жидкостей на ИРФ-22

На поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости и осторожно закрывают головку; наблюдают в окно 15, чтобы жидкость полностью заполнила зазор между измерительной и осветительной призмами. Осветительное зеркало 13 устанавливают перед окном 15 так, чтобы поле зрения трубы было равномерно освещено, затем зеркало закрепляют винтом 16. Вращая маховичок 10, находят границу раздела света и тени, маховичком 11 устраняют ее окрашенность. Точно совмещая границу раздела с перекрестием сетки, снимают отсчет по шкале показателей преломления. Индексом для отсчета служит неподвижный визирный штрих сетки. Целые, десятые, сотые и тысячные доли значения показателя преломления отсчитываются по шкале, десятичные доли оцениваются на глаз. Шкала рефрактометра проградуирована для температуры. Так как показатель преломления в значительной мере зависит от температуры, в приборе предусмотрено термостатирование призмного блока с помощью камер, через которые пропускается вода, идущая от термостата. В учебных целях, если не требуется высокая точность при определении показателя, измерения могут проводиться без термостатирования. 20°

По окончании измерений тщательно вытирают рабочие поверхности блока Аббе мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой. Полированную грань измерительной призмы надо вытирать очень осторожно, чтобы не повредить полировку. Затем призмы промывают спиртом или эфиром, протирают и оставляют блок на некоторое время открытым для просушки. После этого измерительную головку осторожно закрывают, и прибор накрывают футляром.

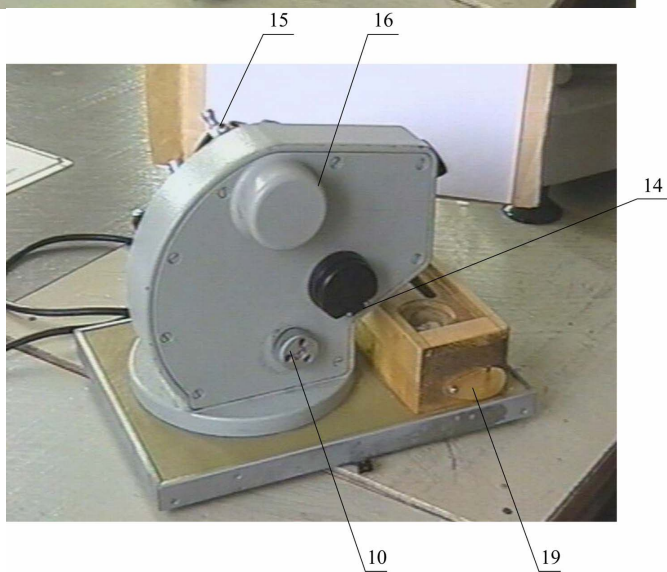
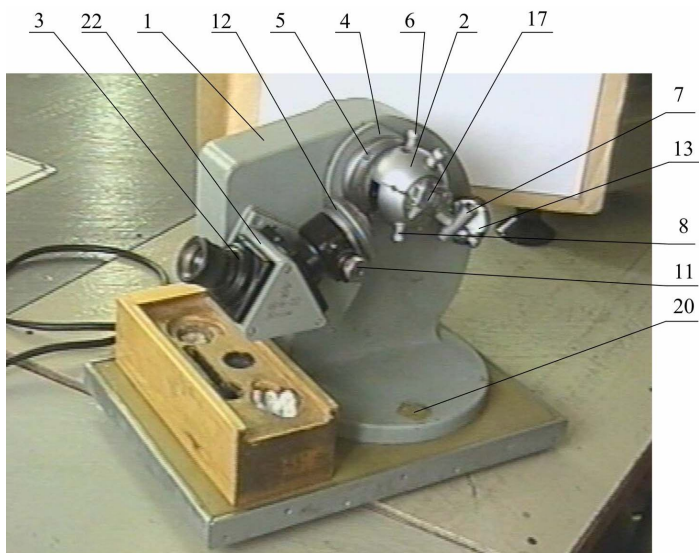


Рис.2.4. Внешний вид рефрактометра Аббе типа ИРФ-22

Перед испытанием смолы или клея проводят проверочную настройку прибора путем измерения показателя преломления дистиллированной воды, который при 20°C равен 1,3339. На промытую и высушенную фильтровальной бумагой измерительную призму 2 пипеткой наносят 2-3 капли дистиллированной воды. Смыкают призмы и зеркалом направляют свет в окно осветительной камеры. Глядя в окуляр, устанавливают резкость изображения шкалы. Если граница светотени размыта и окрашена в цвета спектра, то вращением дисперсионного лимба добиваются обесцвечивания и четкости границы. Перемещая рукоятку окуляра вдоль шкалы, совмещают визирные метки с границей светотени. Метки должны остановиться на значении показателя преломления 1,3330. Если этого не случилось, то прибор регулируют при помощи специального ключа, прилагаемого к нему.

После настройки прибора удаляют воду из разъемной призмы фильтровальной бумагой и помещают 2-3 капли испытуемой смолы или клея. Проводят аналогичные измерения коэффициента рефракции, определяя среднее арифметическое от результатов трехразового измерения. Массовую долю сухого остатка смол устанавливают по переводным графикам.

На рис. 2.5 представлены такие графики для карбамидоформальдегидных смол.

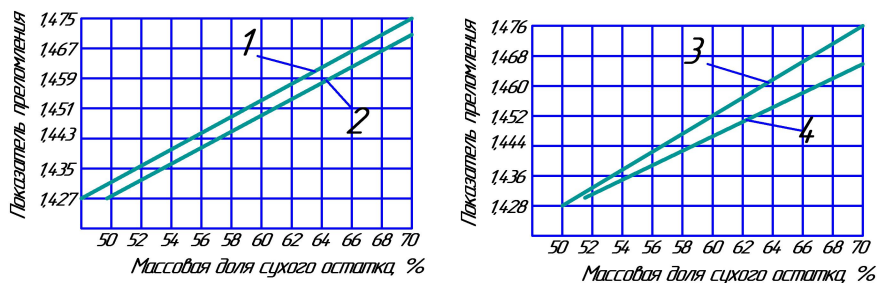


Рис. 2.5. Зависимость показателя преломления (коэффициента рефракции) от массовой доли сухого остатка карбамидоформальдегидных смол: 1 – КФ-БЖ; 2 – КФ-МТ; 3 – КФ-Ж; 4 – КФ-Б.

2.5. Определение реакции среды pH

Для измерения pH наибольшее распространение получили колориметрический и потенциометрический методы. Колориметрический метод чаще всего применяют для оценки pH смол и клеев белого цвета или бес-

цветных. Он основан на добавлении к контролируемому раствору индикаторов (лакмуса, фенолфталеина, метилоранжа и т.п.) с последующим сравнением окраски с эталонной цветовой шкалой. Для этого в фарфоровую чашку помещают 2-3 мл смолы, добавляют 3-4 капли универсального индикатора и устанавливают по ней pH смолы.

Водородный показатель смолы может быть установлен с помощью бумажного индикатора и цветовой шкалы. Для этого опускают полоску универсальной индикаторной бумаги в раствор смолы, затем снимают избыток смолы палочкой и сравнивают полученную окраску индикаторной бумаги с окраской эталонов шкалы. Подбрав наиболее похожий по цвету эталон, записывают соответствующую ему величину pH.

Для определения водородного показателя с большой точностью пользуются потенциометрическим методом с применением иономера например, ЭВ-74 (рис.2.6). Этот метод основан на измерении электродного потенциала, возникающего при опускании в контролируемый раствор специальной электродной системы. Электродвижущая сила электродной системы зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

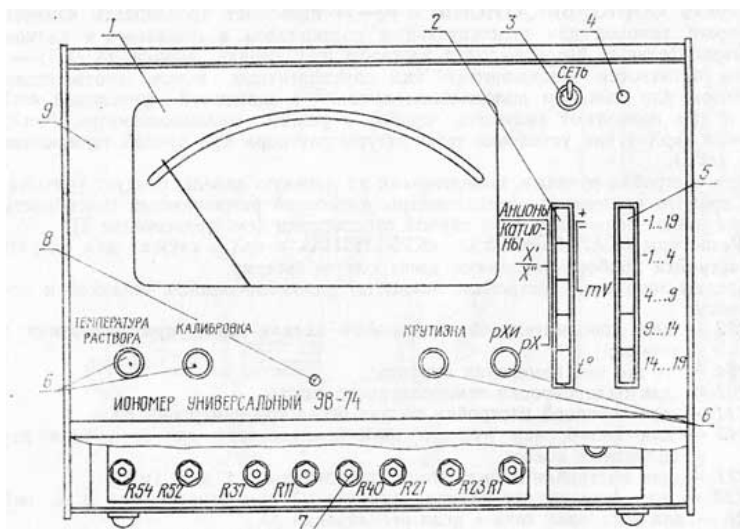


Рис.2.6. Внешний вид иономера ЭВ-74

- 1 – показывающий прибор; 2 – кнопки выбора рода работы;
- 3 – выключатель сети; 4 – глазок индикации включения;
- 5 - кнопки выбора диапазона измерения;

- 6 – ручки оперативного управления прибором;
- 7 – оси переменных резисторов заводской настройки и регулировки прибора;
- 8 – корректор нуля; 9 – лицевая панель

При использовании иономера марки ЭВ-74, согласно инструкции, прилагаемой к прибору, подсоединяют прибор к сети с напряжением 220 В, поворачивают тумблер прибора в положение «включен», при этом должна загореться сигнальная лампочка.

Промывают электроды дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой.

На штатив прибора помещают стеклянный стакан емкостью 50 мл с испытуемой смолой и погружают в нее электроды.

Ручку «Температура раствора» переводят в соответствие с температурой испытуемой смолы.

Устанавливают переключатель в положение измерения величина pH в диапазоне – 1...14 и отмечают значение pH по положению стрелки на нижней шкале с точностью до 0,5. Показания снимают через 2-3 минуты после погружения электродов в жидкость.

Для более точного определения pH (до 0,01) переводят переключатель на узкий диапазон измерений. Отсчет производят по верхней шкале, при этом нулевое давление шкалы соответствует нижнему значению данного диапазона.

По окончании измерений тщательно промывают электроды и погружают их в стакан с дистиллированной водой.

2.6. Определение жизнеспособности раствора смолы

Жизнеспособность смол и клеев оценивают по изменению показателей вязкости с течением времени. Жизнеспособность смол оценивается следующим образом: 200 г. смолы помещают в стеклянной или фарфоровой чашке в термостат и выдерживают при температуре 20°C. Далее вязкость измеряют через каждые сутки, пока смола не достигнет желатинизации, превратится в гель. При оценке жизнеспособности клеев вязкость клея измеряют через каждые 10...20 мин, пока клей не достигнет максимально допустимой вязкости (например, 240 с. по вискозиметру ВЗ-4).

Время желатинизации карбамидоформальдегидных смол оценивают по ГОСТ 14231-88.

В стакане взвешивают 50 г смолы с погрешностью не более 0,1 г. Добавляют в стакан со смолой 2,5 мл 20%-ного хлористого аммония

(1,0% в пересчете на сухой хлористый аммоний) и тщательно перемешивают. Отмечают время приготовления клея. Полученный клеевой раствор выдерживают при температуре 20 ± 1 °С, периодически перемешивая до момента потери текучести.

За время желатинизации при 20 °С принимают время в часах от момента добавления хлористого аммония до начала желатинизации (потери текучести) клеевого раствора.

2.7. Анализ токсичности смол и клеев

Токсичность характерна для ряда синтетических клеев и является их существенным недостатком. Этот показатель определяется содержанием и выделением в окружающее пространство отравляющих веществ: формальдегида, фенола и т.п. При этом нередко токсичные материалы выделяются не только из растворов смол и клеев, но и после отверждения. Исследования показали, что чем больше содержание токсичных элементов в жидких смолах, тем большая токсичность отвержденных клеевых швов. Это в первую очередь относится к наиболее распространенным карбаминоформальдегидным смолам. Поэтому они обязательно проверяются на содержание свободного формальдегида. Испытание осуществляется следующим образом. В предварительно взвешенную на аналитических весах коническую колбу емкостью 250-300 мл помещают около 5 г смолы марки КФ-МТ или 1 г смолы марок КФ-Б, КФ-БЖ, КФ-Ж и взвешивают с точностью 0,002 г.

2.7.1 Определение содержания свободного формальдегида карбаминоформальдегидных смол

При испытании смолы марки КФ-МТ в колбу со смолой приливают пипеткой 5 мл 60%-ного раствора перхлората магния, перемешивают. Затем к содержимому колбы приливают 100мл дистиллированной воды и снова перемешивают. Далее доливают 20 мл кислого раствора сульфита натрия, перемешивают, добавляют 5 капель тимолфталейна и быстро титруют 0,1 н раствором гидроксида натрия или калия до появления бледно-голубой окраски (можно применять индикатор фенолфталейн и др.).

Подкисленный раствор сернистоокислого (сульфита) натрия готовят так: 20 г безводного сернистоокислого натрия или 40 г кристаллического сернистоокислого натрия помещают в мерный стакан и при перемешивании добавляют дистиллированной воды до метки 100 мл. После полного растворения соли прибавляют 25 мл 0,5 н раствора соляной кислоты, тща-

тельно перемешивают и выдерживают раствор около 1 часа. Приготовленный раствор стабилен в течение двух недель.

При испытании смолы марок КФ-Б, КФ-БЖ, КФ-Ж в колбу со смолой доливают 50 мл дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения навески. Допускается в растворе слабая муть. К содержимому колбы приливают 20 мл кислого сульфита натрия, несколько капель тимолфталейна, перемешивают и быстро титруют 0,1 н раствором гидроксида натрия или калия до появления бледно-голубой окраски.

Параллельно для всех марок смол в таких же условиях проводят контрольный опыт, в котором в колбу вместо приготовленного раствора смолы берут такой же объем дистиллированной воды, а остальные компоненты добавляют аналогично рабочему опыту.

Содержание свободного формальдегида /М/ рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,003 \cdot 100}{m_c}, \% \quad (2.6)$$

где: V_1 , V_2 - соответственно объемы 0,1 н раствора гидроксида натрия или калия, израсходованные на титрование в контрольном и рабочем опытах;

0,003 - количество свободного формальдегида, соответствующего 1 мл 0,1 н раствора щелочи, г;

m_c - масса навески смолы, г.

За результат испытания принимают среднее значение двух определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,05 % для смолы марки КФ-МТ и 0,1% для всех остальных марок.

2.7.2 Определение содержания свободных фенола и формальдегида фенолоформальдегидных смол

Определение массовой доли свободного формальдегида в фенолформальдегидных смолах марок СФЖ-3011, СФЖ-3013, СФЖ-3014, СФЖ-3024 и др. осуществляют при помощи иономера ЭВ-74, описанного выше.

В бюксе взвешивают необходимое количество испытуемой смолы. Навеска смолы зависит от предполагаемого содержания свободного формальдегида (см. табл. 2.8.).

Таблица 2.8

Рекомендуемые величины навесок ФФС для испытаний

Предполагаемая массовая доля свободного формальдегида, %	Величина навески, г.
Менее 0,5	2,0
свыше 0,5 до 1,0	1,0
свыше 1,0 до 3,0	0,5
свыше 3,0 до 5,0	0,3
свыше 5,0	0,2

Навеску смолы помещают в стакан под номером 1 емкостью 150 мл. Навеску водорастворимой ФФС растворяют в 60 мл дистиллированной воды, а навески спирторастворимых смол - вначале в 20 мл спирта с последующей добавкой 40 мл дистиллированной воды.

Определения содержания свободного формальдегида проводят на рН-метре со стеклянным и проточным хлорсеребряным электродами. Для этого в стакан с раствором смолы погружают электроды рН-метра и при непрерывном перемешивании нейтрализуют содержание до значения рН, равного 3,5. После этого в раствор добавляют 10 мл 1 н гидроксиламина.

Параллельно ставят контрольный опыт. Для этого в стакан вместимостью 150 мл помещают 20 мл спирта и 40 мл дистиллированной воды, если анализируют спирторастворимую смолу, а при исследовании водорастворимых смол берут 60 мл дистиллированной воды. Затем также проводят нейтрализацию до $\text{pH} = 3,5$ после чего добавляют 10 мл 1 н гидроксиламина.

Через десять минут измеряют рН контрольной пробы (стакан № 2). Записывают значение.

После этого титруют основную пробу (стакан № 1) 0,1 н раствором щелочи до значения рН, отмеченного в контрольной пробе (стакан №2).

Массовую долю свободного формальдегида в смоле (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,003 \cdot 100}{m_c}, \% \quad (2.7)$$

где: V - объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованный на титрование, мл;

0,003 - количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора щелочи;

m_c - масса навески смолы, г.

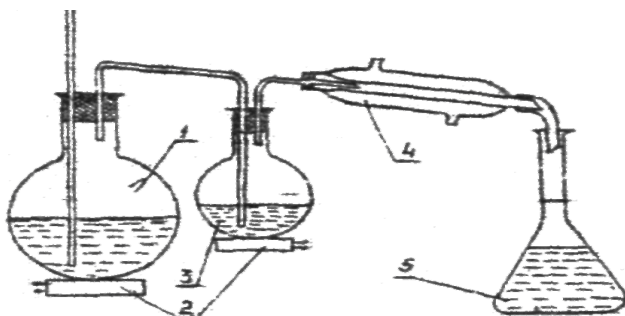


Рис. 2.7. Схема установки для отгонки фенола водяным паром
1-парообразователь; 2-нагревательные устройства; 3-колба;
4 - холодильник; 5-мерная колба.

Для более точного измерения рекомендуется проводить два параллельных рабочих опыта и два контрольных. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений.

Фенолформальдегидные смолы контролируют на содержание второго токсичного компонента - свободного фенола. Определение массовой доли этого компонента осуществляют с помощью лабораторной установки для отгонки фенола водяным паром (рис. 2.7).

Порядок определения содержания свободного фенола в фенолформальдегидной смоле.

1 г смолы марки СФЖ-309, СФЖ-3016, СФЖ-304, взвешенной с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 мл, растворяют в 20 мл этилового спирта и добавляют 50...60 мл воды.

1 г смолы марки СФЖ-3011 или 2 г смолы марок СФЖ-3013, СФЖ-3014, СФЖ-3024, взвешенных с точностью 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 500 мл, растворяют в 150-200 мл дистиллированной воды и добавляют 10-15 мл соляной или сернистой кислоты.

Колбу соединяют с парообразователем и холодильником и проводят отгонку с водяным паром, собирая в мерную колбу дистиллят, колба емкостью 1000 мл (рис. 10). Дистиллят смол марок СФЖ-3013, СФЖ-3014, СФЖ-3024 собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл.

Отгонку проводят с такой скоростью, чтобы в течение 50-60 мин отгонялось около 500 мл дистиллята. Отгонку заканчивают, отобрав около

250 или 1000 мл дистиллята. Доводят его объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Для определения содержания свободного фенола отбирают пипеткой 50 мл дистиллята, полученного при отгонке с водяным паром, и помещают его в колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 мл. Затем приливают 25 мл бромид-броматного раствора (10 г KBr + 2,8 г KBrO₃ в 1000 мл воды) и 10 мл соляной или серной кислоты. Колбу закрывают пробкой; взбалтывают и выдерживают 15 мин в темном месте при комнатной температуре.

Затем приливают 10 мл раствора йодистого калия, взбалтывают, выдерживают в темноте еще 10 мин и оттитровывают выделившийся йод раствором серноватистокислого натрия в присутствии 1 мл 1 %-ного раствора крахмала, который прибавляют перед окончанием титрования.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях, но вместо 50 мл дистиллята берут 50 мл водного раствора спирта, приготовленного разбавлением 20 мл спирта дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 мл. При анализе смолы марки СФЖ-3011 для контрольного опыта берут 50 мл дистиллированной воды.

Проводят два рабочих и два контрольных опыта и определяют среднее арифметическое результатов каждого из них.

Содержание свободного фенола (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,001567 \cdot 1000 \cdot 100}{50 \cdot m_c}, \% \quad (2.8)$$

где: V - объем 0,1 н раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

V_1 - объем 0,1 н раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование испытуемого раствора, мл;

K - поправочный коэффициент 0,1 н раствора серноватистокислого натрия;

0,001567- количество фенола, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора серноватистокислого натрия, г;

m_c - масса навески смолы, г.

Содержание свободного фенола в смолах марок СФЖ-3013, СФЖ-3014 и СФЖ-3024 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,001567 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot m_c}, \% \quad (2.9)$$

Отгон, полученный для определения свободного фенола при испытании смол марок СФЖ-3011, СФЖ-3013, СФЖ-3014 и др., можно использовать для оценки содержания свободного формальдегида йодометрическим способом. Для этого отгон в количестве 25 мл переносят пипеткой в коническую колбу с притертой пробкой, прибавляют 20 мл 0,1 н раствора йода в йодистом калии и 10 мл 1 н раствора гидроксида натрия, взбалтывают и ставят на 10 мин в темное место при комнатной температуре.

Затем приливают 15 мл 1 н раствора серной кислоты и выделившийся йод титруют 0,1 н раствором серноватистокислго натрия, применяя в качестве индикатора крахмал до появления синей окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт в аналогичных условиях, но вместо 25 мл отгона берут такое же количество дистиллированной воды.

Содержание свободного формальдегида X (%) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,001567 \cdot 1000 \cdot 100}{25 \cdot m_c}, \% \quad (2.10)$$

Для смол марок СФЖ-3013, СФЖ-3014 содержание свободного формальдегида вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,001567 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot m_c}, \% \quad (2.11)$$

где: V - объем 0,1 н раствора серноватистокислго натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

V_1 - объем 0,1 н раствора серноватистокислго натрия, израсходованный на титрование исследуемого раствора, мл;

K - поправочный коэффициент 0,1 н раствора серноватистокислго натрия;

0,001567- количество фенола, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора

серноватистокислого натрия, г;

m_c - масса навески смолы, взятая для определения содержания свободного фенола г.

Проводят два рабочих и два контрольных опыта и находят среднее арифметическое двух определений.

2.9. Определение щелочности фенолформальдегидных смол

Определение щелочности проводят следующим образом. В предварительно взвешенной чашке отвешивают около 1 г смолы с точностью до 0,0002 г.

Навеску смолы марки СФЖ-3016 растворяют в 20 мл спирта, после чего добавляют 50 мл дистиллированной воды.

Смолы марок СФЖ-3011, СФЖ-3013, СФЖ-3014, СФЖ-3024 растворяют в 70 мл дистиллированной воды. Перед прибавлением этилового спирта и воды проверяют их pH, которое должно быть равно 7; при необходимости проводят нейтрализацию.

После этого в чашку с раствором смолы погружают электроды pH-метра и при непрерывном перемешивании титруют содержимое 0,1 н раствором соляной кислоты до значения pH, равного 7.

Раствор смолы марки СФЖ-3016 титруют из микробюретки. Содержание щелочи (X_1) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0,004 \cdot 100}{m_c}, \% \quad (2.12)$$

где: V - объем 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл;

K - поправочный коэффициент 0,1 н раствора соляной кислоты;
0,004- количество щелочи, соответствующей 1 мл 0,1 н раствора соляной кислоты, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 % при содержании щелочи до 1 % и 0,2 % при содержании щелочи более 1 %.

Взвешивают около 5 г смолы с точностью до 0,0002 г, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Добавляют воды до метки 250 мл.

Определение щелочности осуществляется в следующей последовательности.

Отбирают пипеткой 25 мл приготовленного раствора, переносят в термостойкую колбу емкостью 250 мл.

Приливают к указанному количеству раствора смолы 25 мл 0,1 н раствора серной кислоты и нагревают на плитке до обесцвечивания.

Затем раствор охлаждают, добавляют две-три капли индикатора метилоранжа и оттитровывают избыток кислоты 0,1 н раствором гидроксида натрия до получения желтоватого цвета.

Щелочность смолы в процентах в пересчете на гидроксид натрия вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(25 \cdot K_1 - V \cdot K_2) \cdot 0,004 \cdot 10 \cdot 100}{m_c}, \% \quad (2.13)$$

где: 25 – количество 0,1 н раствора кислоты, мл;

K_1 - поправочный коэффициент 0,1 н раствора кислоты;

V - количество 0,1 н раствора щелочи, израсходованное на обратное титрование, мл;

K_2 - поправочный коэффициент 0,1 н раствора щелочи;

0,004- содержание гидроксида натрия, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора кислоты, г;

m_c - масса навески смолы, г.

2.10. Определение смешиваемости смолы с водой

В стакан вместимостью 200 мл взвесить 50 г смолы, постепенно при перемешивании добавить 100мл воды, температура воды должна быть 20 ± 1 °С.

Визуально определить, происходит ли коагуляция (свертывание) смолы.

3. Испытание поливинилацетатной дисперсии и клеев на ее основе

Клеи на основе поливинилацетатной дисперсии отличаются рядом преимуществ по сравнению с карбамидоформальдегидными и клеями на основе термопластичных смол, содержащими растворители. Они не огнеопасны и физиологически безвредны, низковязки даже при большом содержании сухого остатка, в связи с чем их можно наносить всеми известными способами. Эти клеи не требуют высокой температуры и специальных отвердителей для отверждения, не разрушаются при действии биологических факторов. Их можно разбавлять водой в любом соотношении. Относительная высокая полярность поливинилацетатной дисперсии обуславливает хорошие адгезионные свойства ко многим материалам.

Клеи на основе поливинилацетатной дисперсии применяются для ребросклеивания шпона, для шиповых соединений, при облицовывании древесных материалов кожей, пластмассами, бумагой, тканью и др. Могут они применяться и в качестве модификатора для других синтетических клеев.

Клеи относятся к группе термопластичных, отличаются низкой водостойкостью и применяются для холодного склеивания.

Существенным недостатком поливинилацетатных клеев является также низкая теплоемкость, уже при 38...40 °С начинается размягчение полимера, а при 60...70 °С значительно снижается прочность клеевого соединения. Клеевые соединения на поливинилацетатных клеях довольно устойчивы к морозу. При температуре минус 15 °С пленки приобретают некоторую хрупкость без существенного снижения прочности клеевого соединения.

Все поливинилацетатные клеи образуют относительно эластичную клеевую пленку, но степень эластичности у разных клеев различна. Поливинилацетатные дисперсии (ПВАД), не содержащие пластификаторов, образуют твердые малоэластичные клеевые соединения, отличающиеся невысокой прочностью. Дисперсии с относительно большим содержанием пластификатора образуют излишне мягкие эластичные пленки с не очень высокой прочностью.

Отечественная промышленность выпускает как непластифицированную, так и пластифицированную дисперсию.

В мебельной промышленности рекомендуется использовать дисперсию с низким пределом пластификации, т.е. с содержанием пластификатора 5%. В качестве пластификатора применяют дибутилфталат или дибутилсебацат.

В настоящее время выпускают дисперсию следующих марок:
непластифицированной – Д50Н; Д50С; Д50В
пластифицированной – ДФ49/2,5Н; ДФ48/5С; ДФ47/7С и др.
Дисперсию марок ДФ48/5С, ДФ47/7С, ДФ47/7В, ДФ40/20В выпускают высшего и первого сорта.

Буквенные индексы обозначают: Д – дисперсия; Ф – дибутилфталат или диизобутилфталат; С – дибутилсебацинат; Н – низковязкая; В – высоковязкая; С – средневязкая; М – модифицированная; Л – лакокрасочная; П – полиграфическая.

Непластифицированная (и пластифицированная дибутилсебацинатом) поливинилацетатная дисперсия нетоксична.

Токсичность дисперсии обусловлена наличием дибутилфталата или диизобутилфталата, которые вызывают раздражение слизистых оболочек дыхательных органов и глаз.

Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны производственных помещений и класс опасности:

дибутилфталата – $0,5 \text{ мг/м}^3$, 2-й класс,

диизобутилфталата – $1,0 \text{ мг/м}^3$, 2-й класс.

В пожарном отношении дисперсия безопасна.

В соответствии с ГОСТ 18992-80 «Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная, грубодисперсная» показатели физико-химических и механических свойств поливинилацетатной дисперсии должны соответствовать требованиям стандарта.

3.1 Определение внешнего вида поливинилацетатной дисперсии

Внешний вид дисперсии определяют визуально при переливании 200 см^3 дисперсии из одной емкости в другую. Размер частиц определяют по ГОСТ 11772-73.

Внешний вид дисперсии, подвергшейся воздействию низких температур (ниже 0°C), определяют после разогрева и перемешивания при $t=20\pm 2^\circ\text{C}$ до однородного состояния.

Определение массовой доли сухого остатка дисперсии

Массовую долю сухого остатка определяют методом, основанным на удалении воды и летучих веществ сушкой в сушильном шкафу.

В сушильный шкаф, нагретый до $115\pm 2^\circ\text{C}$, помещают четыре чистые чашки и выдерживают в нем 15 мин. до постоянной массы. Затем

чашки помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры в течение 20 мин. и взвешивают попарно с погрешностью не более 0,0002 г. На середину наружной поверхности одной чашки из пары помещают 1,0±0,1 г дисперсии, накрывают ее поверхностью другой чашки, прижимают и взвешивают с той же погрешностью.

После взвешивания дисперсию равномерно распределяют по всей поверхности трением одной чашки о другую, избегая вытекания дисперсии за края чашки. Чашки разъединяют и помещают в сушильный шкаф, нагретый до требуемой температуры сушки.

При определении сухого остатка в непластифицированной дисперсии чашки помещают в сушильный шкаф, нагретый до 115±2 °С и сушат в течение 30 мин.

При определении сухого остатка в дисперсии, пластифицированной дибутилфталатом или диизобутилфталатом, или дибутилсебацатом, сушильный шкаф нагревают до t=100±2 °С и сушат в течение 15 мин. После высушивания чашки осторожно пинцетом или тигельными щипцами вынимают из сушильного шкафа и помещают в эксикатор на 20 мин для охлаждения до комнатной температуры. Затем парные чашки соединяют наружными поверхностями и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г

Массовую долю сухого остатка X (%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m_2 - m_1} \quad (3.1)$$

где m - масса пары чашек с сухим остатком, г;

m_2 - масса пары чашек с навеской дисперсии до сушки, г;

m_1 - масса пары чашек, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 0,3 % при доверительной вероятности P=0,95.

3.3 Определение условной вязкости поливинилацетатной дисперсии

Условную вязкость поливинилацетатной дисперсии определяют при температуре t=20±2 °С по стандартной кружке ВМС, чертеж которой представлен на рис. 3.1.

Дисперсию тщательно перемешивают, наливают полную кружку, приподнимают ее и наблюдают за уровнем дисперсии.

Когда уровень дисперсии в кружке понижается и остается боковое отверстие, включают секундомер. Секундомер останавливают в тот момент, когда уровень дисперсии достигает нижнего бокового отверстия.

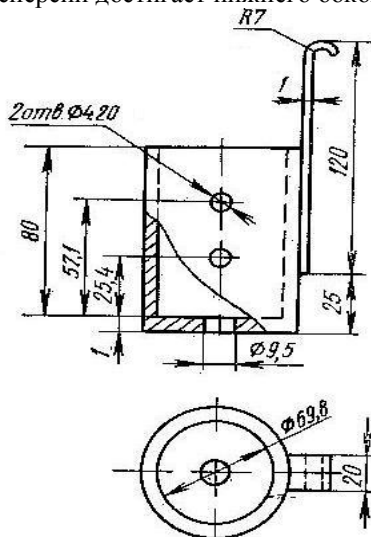


Рис. 3.1 Стандартная кружка ВМС для определения вязкости поливинилацетатной дисперсии

За показатель вязкости принимают время истечения дисперсии от верхнего до нижнего отверстия кружки, выраженное в секундах.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 10 %.

3.4. Определение морозостойкости дисперсии

Метод основан на замораживании дисперсии при температуре минус 40 ± 2 °С и оттаивании ее при комнатной температуре.

Перед определением непластифицированную дисперсию подвергают пластификации дибутилфталатом или диизобутилфталатом, или дибутилсебацатом.

Для этого при перемешивании в дисперсию вводят пластификатор в расчете (по массе) 7 частей пластификатора на 100 частей сухого полимера дисперсии.

Полиэтиленовый стакан или металлический цилиндр заполняют 100 ± 1 г пластифицированной дисперсии, помещают в холодильник, где устанавливают температуру минус 40 ± 2 °С, и выдерживают в таких условиях в течение 2 ч, после этого проводят оттаивание дисперсии при температуре не ниже 20°С в течение 2 ч.

Замораживание и оттаивание проводят не менее 4 раз, затем перемешивают дисперсию и визуально определяют устойчивость к коагуляции: дисперсия не должна содержать творожистого осадка (допускаются отдельные комочки).

3.5. Определение клеящей способности клеев на основе ПВАД

Метод основан на определении максимальной нагрузки, при которой происходит разрушение образцов, полученных на основе клея ПВА.

Для испытания из ледерина в поперечном направлении вырезают две полоски длиной $100 \pm 0,5$ мм и шириной $15 \pm 0,5$ мм.

На изнаночную сторону одной из полосок на участок длиной $20 \pm 0,5$ мм от края полоски наносят кистью тонким слоем дисперсию.

Затем на нее накладывают изнаночной стороной вторую полоску, точно совмещая края по всей длине. Склеенные полоски помещают под груз и выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре. Параллельно склеивают пять образцов. Перед испытанием склеенные полоски выдерживают 24 ч без груза при 20 ± 2 °С.

В зажимы разрывной машины закрепляют свободные концы ледериновых полосок и производят разрыв. Скорость движения подвижного зажима при холостом ходе 7,2 м/ч (120 мм/мин).

Клеящую способность дисперсии P (Н/м) вычисляют по формуле

$$P = \frac{F}{b} \quad (3.2)$$

где F - максимальная нагрузка, при которой образцы расклеиваются, Н;

b - ширина полоски, м.

За максимальную нагрузку принимают среднее арифметическое пяти параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 20 % при доверительной вероятности $P=0,95$.

Результаты экспериментальных исследований.

Таблица 3.1

Технологические свойства фенолоформальдегидной смолы

Марка смолы	Внешний вид	Массовая доля сухого остатка	Вязкость		рН	Плотность ρ , г/см ³	Время отверждения, сек	Смешиваемость смолы с водой
			По ВЗ – 4, сек	Динамическая, Па с				

Таблица 3.2

Технологические свойства карбамидоформальдегидной смолы

Марка смолы	Внешний вид	Показатель преломления	Массовая доля сухого остатка		Вязкость		рН	Время отверждения (сек)	Плотность ρ , г/см ³	Смешиваемость с водой
			Весовой метод	рефрактометрический	По ВЗ-4, сек	Динамическая, Па.с				

Таблица 2.5

**Технологические и физико-механические
свойства ПВАД**

Марка дисперсии	Внешний вид	Массовая доля сухого остатка	Вязкость	Морозостойкость дисперсии	Предел прочности на скалывание, МПа
			Кружка ВМС, с		

2.2. Содержание отчета

Отчет должен содержать:

1. Наименование работы.
2. Краткие теоретические сведения, включающие характеристики клеев, их свойства, методики проведения экспериментальных исследований.
3. Цель работы.
4. Приборы и материалы.
5. График по определению показателя преломления.
6. Итоговую таблицу с результатами определений.
7. Выводы по работе.

2.3. Контрольные вопросы

1. Отвердители для горячего и холодного отверждения карбамидо-формальдегидных и фенолоформальдегидных клеев.
2. Обладают ли ФФС универсальностью по отношению к условиям отверждения?
3. Стадии отверждения ФФС, их характеристика.
4. Виды отвердителей для КФС.
5. Что означает универсальность КФС по отношению к условиям отверждения?

6. При каких значениях pH происходит наиболее эффективное отверждение.
7. Причины токсичности отвержденных КФС смол во время эксплуатации.
8. Способы повышения водостойкости клеев на основе КФС.
9. Токсичность ФФС. Пути снижения токсичности.
10. Токсичность КФС. Пути снижения токсичности.
11. Составы клеев на основе КФС.
12. Составы клеев на основе ФФС.
13. Достоинства и недостатки клеев на основе ФФС.
14. Достоинства и недостатки клеев на основе КФС.
15. ПВАД. Способы получения
16. Применение клеев на основе поливинилацетатной дисперсии.
17. Достоинства и недостатки поливинилацетатных клеев.
18. Порядок определения вязкости смол.
19. Порядок определения концентрации смол.
20. Порядок определения pH смол.
21. Порядок определения щелочности фенолоформальдегидных смол.
22. Порядок определения токсичности фенолоформальдегидных и карбамидоформальдегидных смол.
23. Пути увеличения жизнеспособности клеев.

Лабораторная работа № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ КЛЕЕВ И СВОЙСТВА СМОЛ.

Цель работы: исследование влияние различных факторов на скорость отверждения клеев и смол на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) научиться определять продолжительность отверждения клеев;
- 2) провести лабораторные испытания и на основе их результатов дать полную оценку факторам, оказывающим существенное влияние на скорость отверждения клеев.

1.Продолжительность отверждения смол. Способы ее определения.

1.1. Порядок определения продолжительности отверждения (желатинизации) карбамидоформальдегидных смол

Отвесить 50,0 г смолы, поместить в стакан, добавить в нее 0,25 г хлористого аммония (1% от веса смолы), затем тщательно перемешать. Далее отвесить 2г клея, поместить в пробирку и закрыть пробкой, через которую пропущен термометр, имеющий на конце проволочную мешалку. Вставить пробирку в колбу с кипящей водой и включить секундомер. Уровень воды в колбе должен быть на 1-2 см выше уровня смолы в пробирке. Перемешивать смолу вращением термометра. Остановить секундомер и зафиксировать время и температуру в момент перехода смолы в твердое состояние. За время желатинизации при $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ принимают время в секундах от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора.

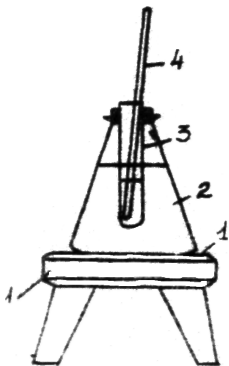


Рис. 2.1. Оценка времени отверждения карбамидоформальдегидных смол:

1 – электроплитка; 2 – колба; 3 – пробирка с испытуемым раствором; 4 – стеклянная палочка.

2.2. Порядок определения продолжительности отверждения (желатинизации) фенолформальдегидной смолы

1. Включить прибор в сеть и установить необходимую для испытания температуру плиты (t должна быть равной $150 \pm 2^\circ\text{C}$);

2. Около 1,5 г смолы, взвешенной в фарфоровом тигле, поставить на центральную часть плиты и включить секундомер. Смолу равномерно распределить стеклянной палочкой в пределах площади, ограниченной квадратом и непрерывно перемешивать;

3. Когда смола начнет густеть, из неё периодически вытягивают нити на высоту не более 2 см;

4. Когда при дальнейшем нагревании, смола начнет терять пластичность (нити обрываются) секундомер выключить;

5. Время в секундах, прошедшее с момента нанесения смолы на плиту прибора до момента обрыва нитей, принять за время желатинизации (отверждения) смолы. За результаты испытания принять среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

6. Остатки смолы снять с плиты латунным скребком, затем протереть плиту чистой тканью.

2. Порядок проведения экспериментальных исследований

1. Приготавливаются клеевые композиции на основе карбаминоформальдегидной смолы. В качестве отвердителя вводится 20%-ный раствор хлористого аммония в количестве 0,5; 1 и 1,5 мас.ч.
2. При помощи ионометра ЭВ-24 определяется водородный показатель рН полученных клеевых композиций.
3. Определяется начальная вязкость полученных клеев.
4. Продолжительность отверждения (желатинизации) клеев на основе КФС определяется согласно п. 1.1 для каждой клеевой композиции.
5. Определение жизнеспособности клеев производится через каждый час в течение 4 часов.
6. Результаты экспериментальных исследований влияния количества отвердителя на продолжительность отверждения КФС заносят в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

Результаты экспериментальных исследований

№ п/п	Марка смолы	рН	Количество отвердителя, масс.ч.	Вязкость				Продолжительность отверждения, сек	
				ВЗ-4, сек начальная	По ВЗ-4, сек				
					1 ч	2 ч	3 ч		4 ч

3. Содержание отчета

Отчет должен содержать:

1. Наименование работы.
2. Краткие теоретические сведения, включающие характеристики клеев, их свойства, методики проведения экспериментальных исследований.
3. Цель работы.
4. Приборы и материалы.
5. Итоговую таблицу с результатами определений.
6. Выводы по работе.

4. Контрольные вопросы

1. Порядок определения продолжительности отверждения КФС.
2. Порядок определения продолжительности отверждения КФС.
3. Способы интенсификации (ускорения) отверждения клеев.

Список рекомендуемой литературы:

1. Ю.Г.Доронин, М.Н. Свиткина, С.Н.Мирошниченко. Синтетические смолы в деревообработке: Учеб. для вузов. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 224 с.
2. В.А. Куликов, А.Б. Чубов. Технология клееных материалов и плит: учеб. пособие . М.: Лесн. пром-сть, 1984.-342 с.
- 3 В.С. Мурзин. Клеи и процесс склеивания древесины. - Воронеж: ВЛТИ, 1993. 88 с.
5. А.А. Леонович. Физико-химические основы образования древесных плит. – СПб.: Химиздат, 2003.
6. Справочник по клеям. - Л.: 1980.
7. В.Н. Волинский. Технология клееных материалов Текст.: учеб. пособие / В.Н. Волинский.-Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 1998.-299 с.
9. Р.З.Темкина. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: 1984.
10. А. А. Леонович. Новые древесноплитные материалы. – СПб.: Химиздат, 2007.
11. ГОСТ 9070-75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. ТУ.М.: Изд-во стандартов, 1989. – 11 с.
12. ГОСТ 18992-80. Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная. ТУ. [Текст]. - М.: Изд-во стандартов, 2001.- 21 с.
13. ГОСТ 20907-75. Смолы фенолоформальдегидные. ТУ. [Текст]. — Введ. с 01.01.88. - М.: Изд-во стандартов, 1987.- 24 с.
14. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. ТУ. [Текст]. — Введ. с 01.01.88. - М.: Изд-во стандартов, 1988.- 28 с.

Оглавление

	Стр
Введение	4
Лабораторная работа №1. Испытание карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол и клеев на их основе, клеев ПВАД	5
Лабораторная работа №2. Исследование влияния различных факторов на скорость отверждения клеев и свойства смол	40

С.В. Денисов
Н.П. Плотников

ИСПЫТАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ И КЛЕЕВ НА ИХ ОСНОВЕ.

Лабораторный практикум

Подписано в печать 13.06.2012

Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$

Печать трафаретная.

Уч.-изд. л. 2,81. Усл. печ. л. 2,81.

Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в издательстве ФГБОУ ВПО «БрГУ»
665709, Братск, ул. Макаренко, 40