
**ПОЛИМЕРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

**ПОЛИМЕРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
университета в качестве практикума для студентов
специальностей 240100.62 «Химическая технология»,
250400.62 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих
производств», 250403.65 «Технология деревообработки»,
сокращённая форма обучения



Москва
Издательство Московского государственного университета леса
2012

УДК 678.6
Ц28

Разработано в соответствии с Государственным образовательным стандартом ВПО 2000 г. на основе рабочей программы дисциплины «Технология и применение полимеров в производстве древесных плит и пластиков»

Авторы: В. Е. Цветков, Ю. В. Пасько, К. В. Кремнев,
О. П. Мачнева

Рецензенты: доктор технических наук Б. М. Рыбин,
профессор кафедры Технологии изделий из древесины;

Г. А. Капунова, доцент кафедры Химия и биотехнология
лесного комплекса МГУЛ

Работа подготовлена на кафедре древесных плит и пластиков

Ц28 **Полимеры в производстве древесных материалов : практикум. –**
М. : ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2012. – 55 с.

Лабораторный практикум содержит описание синтеза олигомеров по усовершенствованным режимам применительно к лабораторным условиям вуза. Описаны современные методы испытания синтетических олигомеров, клеев и клеевых соединений.

УДК 678.6

Учебное издание

Цветков Вячеслав Ефимович
Пасько Юлия Вячеславовна
Кремнев Константин Васильевич
Мачнева Ольга Павловна

ПОЛИМЕРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Под редакцией авторов

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной и научной литературы на 2012 г., доп.

Подписано в печать 11.09.2012. Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м²
Гарнитура «Таймс». Ризография. Усл. печ. л. 3,5.
Тираж 500 экз. Заказ № 238.

Издательство Московского государственного университета леса. 141005, Мытищи-5,
Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.

E-mail: izdat@mgul.ac.ru

© В. Е. Цветков, Б. В. Пасько,
К. В. Кремнев, О. П. Мачнева, 2012
© ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Использование синтетических олигомеров в качестве связующих, клеев и пропиточных растворов, имеет решающее значение для подъема технического уровня мебельной промышленности, строительства, вагоно- и судостроения, тарного производства, товаров широкого потребления и других областей применения клееной древесины.

Производство клееных материалов из древесины - фанеры, древесностружечных плит, древесных слоистых пластиков, гнотоклееных изделий - является одной из основных областей деревообрабатывающей промышленности.

Склеивание позволяет значительно увеличить полезный выход древесины, а также изменить и улучшить ее физико-механические свойства, повысить прочность, био-, термо-, атмосферостойкость, уменьшить анизотропию, понизить водо- и влагопоглощение.

Наряду со значительным повышением комплексной переработки древесины и увеличением выпуска готовой продукции, предусмотрено также расширить производство синтетических олигомеров и пластмасс.

Деревообрабатывающая промышленность использует 75 % выпускаемых в стране синтетических клеев. Наиболее широкое применение имеют клеи на основе карбамидоформальдегидных, меламиноформальдегидных и фенолоформальдегидных олигомеров.

Лабораторный практикум по дисциплине "Технология и применение полимеров в производстве древесных плит и пластиков" содержит описание синтеза указанных выше типов олигомеров по усовершенствованным режимам применительно к лабораторным условиям вуза. Описаны современные методы испытания синтетических олигомеров, клеев и клеевых соединений.

Основная цель данного лабораторного практикума - способствовать практическому освоению студентами теоретического курса, приобретению ими навыков в проведении синтеза, физико-механических испытаний и экспериментальных исследований.

Перед выполнением лабораторных работ студентам необходимо ознакомиться с общими закономерностями реакций поликонденсации, современными марками изучаемых олигомеров, законспектировать методику проведения синтеза и анализа.

В ходе выполнения лабораторных работ по синтезу студенты должны собрать установку, рассчитать массовую загрузку исходных компонентов. Необходимо постоянно вести контроль за ходом синтеза, результаты наблюдений заносить в рабочий журнал.

При испытании синтетических олигомеров и клеев студентам следует ознакомиться с инструкциями пользования приборами и методами измерений основных показателей, провести испытания клеевых соединений, дать оценку пригодности их и соответствия требованиям стандартов, выявить закономерности влияния отдельных факторов на свойства олигомеров и клеев.

ГЛАВА 1. ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсация – реакция образования высокомолекулярных соединений, протекающая по механизму замещения и сопровождающаяся обычно выделением низкомолекулярных продуктов, вследствие чего элементарный состав полимера отличается от элементарного состава исходных веществ.

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В настоящее время известны четыре основных способа проведения процессов поликонденсации:

- 1) поликонденсация в расплаве;
- 2) поликонденсация в растворе;
- 3) межфазная поликонденсация;
- 4) поликонденсация в твердой фазе.

Поликонденсация в расплаве является в настоящее время наиболее распространенным способом, широко используемым в промышленности для получения полимеров (полиэфиров, полиамидов и др.). Этот способ применяется в тех случаях, когда исходные вещества и синтезируемый полимер устойчивы при температуре плавления (до 300 °С). Достоинствами процесса поликонденсации в расплаве являются высокое качество полимера и отсутствие необходимости удалять из полимера растворитель и регенерировать его.

Технология процесса сравнительно проста. Исходные мономеры смешивают и нагревают в реакционном аппарате в течение нескольких часов при температуре, лежащей выше температуры плавления синтезируемого полимера. Для того, чтобы уменьшить вероятность протекания побочных реакций (например, окисления), процесс проводят обычно в атмосфере инертного газа (азота). Закачивают поликонденсацию в вакууме для более полной отгонки низкомолекулярного продукта. Реакцию в расплаве чаще всего используют для проведения равновесной поликонденсации. Однако иногда возможно осуществление и неравновесных процессов поликонденсации в расплаве. Большим недостатком в этом случае является значительное тепловыделение, проходящее за сравнительно короткое время, что объясняется довольно большими скоростями процесса и высокими концентрациями исходных веществ. Поэтому для снижения тепловыделения и облегчения управления процессом исходные мономеры вводят в реакционную систему не сразу, а постепенно.

Поликонденсация в растворе дает возможность проведения реакции при более низкой температуре и этот способ используют в тех случаях, когда исходные компоненты и полимер неустойчивы при температурах плавления.

Реакцию обычно проводят с применением растворителей, в которых растворены исходные вещества и исходный полимер. Можно применять растворитель, в котором хорошо растворяются лишь исходные вещества, а полимер плохо растворим или совсем нерастворим. Однако, молекулярная масса получаемого при этом полимера, как правило, невысока.

Реакция в растворе при нагревании протекает с довольно высокой скоростью и может быть доведена до глубоких стадий превращения, так как в присутствии растворителя уменьшается вязкость системы, улучшается отвод выделяющегося тепла и обеспечиваются более мягкие условия протекания реакции.

Наиболее глубоко поликонденсация протекает в тех растворителях, в которых выделяющийся низкомолекулярный продукт плохо растворим и легко удаляется отгонкой, особенно если он образует азеотропную смесь.

Удаление низкомолекулярного продукта из сферы реакции может быть осуществлено также за счет образования химического соединения с растворителем или путем добавления веществ, связывающих низкомолекулярный продукт. Этот способ обычно используют при поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или двухатомными фенолами при синтезе полиамидов и полиэфиров. Выделяющийся хлористый водород связывают основаниями, например, третичными аминами.

Поликонденсация в растворе имеет некоторые технологические преимущества перед другими способами поликонденсации. Она проводится в более мягких температурных условиях, позволяет исключить местные перегревы за счет более интенсивного теплообмена, не требует применения вакуума и инертного газа, а следовательно, сложной аппаратуры. Однако, синтез полимеров этим способом связан с необходимостью проведения таких операций, как приготовление растворов мономеров, регенерация растворителя, промывка полимера, его фильтрация, сушка и т. п.

Способ поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся фаз – межфазная поликонденсация. В некоторых случаях этот способ применяется для промышленного получения полимеров, например, полиамидов и полиэфиров.

При проведении межфазной поликонденсации исходные мономеры растворяются отдельно в двух несмешивающихся жидкостях. Обычно одной из них является вода, другой – не смешивающийся с водой растворитель, инертный к мономерам. При синтезе полиамидов и полиэфиров применяют водный раствор диамина или двухфазного фенола (к которому для связывания выделяющегося хлористого водорода добавляют щелочь) и раствор хлорангидрида дикарбоновой кислоты в углеводороде. На границе раздела водной и углеводородной фаз

образуется полимер. Для более полного контакта и ускорения процесса поликонденсации применяют перемешивание. Полученный полимер отфильтровывают, промывают и высушивают.

Способ межфазной поликонденсации имеет ряд достоинств, к числу которых можно отнести большие скорости процесса при низких температурах и атмосферном давлении, а также возможность получения высокоплавких полимеров. Однако применение этого способа ограничивается необходимостью использовать мономеры с высокой реакционной способностью и большие объемы растворов исходных реагентов, поскольку при межфазной поликонденсации применяются довольно разбавленные растворы. Поэтому количество полимеров, получаемых в настоящее время в промышленности способом межфазной поликонденсации, весьма ограничено.

Процессы поликонденсации, протекающие исключительно в твердой фазе в промышленности не применяются. Однако широко используются такие процессы, в которых первая стадия протекает в растворе или расплаве. Образовавшийся полимер или олигомер подвергается затем термической обработке, превращаясь в конечный продукт, причем последняя стадия протекает в твердой фазе. К такому виду поликонденсации в твердой фазе относится трехмерная поликонденсация, широко применяемая в настоящее время в промышленности для получения ряда полимеров (фенолоальдегидных, глифталевых и др.). Для протекания трехмерной поликонденсации, в результате которой получают полимеры трехмерной сетчатой структуры, необходимо, чтобы хотя бы один из мономеров имел функциональность больше двух. В этом случае рост макромолекул происходит во всех направлениях и заканчивается образованием трехмерной сетки геля сшитого полимера.

Аналогичным образом получают многие термостойкие полимеры, например, полиамиды, полибензимидазолы, пирроны. Первую стадию синтеза проводят в растворе или расплаве, а затем на второй стадии полученные пленки или другие изделия нагревают. При этом в результате отщепления воды происходит замыкание гетероциклов.

При получении полимерных материалов из олигомеров образование полимера обрывается на начальной стадии и завершается непосредственно в реактопласте при его отверждении. Этот способ создания полимерных материалов получил широкое развитие после разработки синтеза реакционно-способных олигомеров с заданной структурой и свойствами, способных отверждаться. Особенно это относится к эпоксидным олигомерам, ненасыщенным полиэфирам и полиуретанам. Реакционноспособные олигомеры все шире используются для получения термостойких полициклических или лестничных полимеров, которые так же, как и сетчатые полимеры, теряют на предельной стадии образования способность к формированию.

Олигомеры по размерам молекул занимают область между мономерами и полимерами. Для сохранения способности к превращению в полимеры реакционноспособные олигомеры должны обладать функциональностью не

менее двух. Поэтому важнейшими характеристиками реакционноспособных олигомеров помимо структуры и числа повторяющихся звеньев являются природа, количество и распределение по цепи функциональных групп. Олигомеры могут содержать самые разнообразные функциональные группы: гидроксильные, карбоксильные, аминные, эпоксидные и др. По характеру распределения реакционноспособных групп в молекуле олигомеры подразделяются на олигомеры с концевыми функциональными группами и с функциональными группами в центральных звеньях.

Реакционноспособные олигомеры получают теми же способами, что и полимеры, но с обрывом реакции на начальной стадии. При этом используются мономеры с двумя типами функциональных групп, одна из которых участвует в образовании олигомера, а другая остается в качестве его реакционноспособной группы. Часто реакционноспособные группы образуются непосредственно в процессе синтеза олигомеров из мономеров.

По физической структуре реакционноспособные олигомеры обычно являются аморфными веществами с низкой температурой стеклования. Тщательно очищенные (индивидуальные) олигомеры способны кристаллизоваться, однако их температура плавления также сравнительно низка. Поэтому олигомеры, применяемые в производстве реактопластов при комнатной температуре, обычно являются вязкими жидкостями.

Процесс формирования сетчатых полимеров при отверждении реакционноспособных олигомеров происходит в три стадии. На начальной стадии, часто называемой стадией А, при отверждении олигомеров по ступенчатому механизму происходит соединение молекул олигомеров между собой или с отвердителями с образованием разветвленных макромолекул и сохранением способности образующегося полимера переходить в вязкотекучее состояние или растворяться. При отверждении по радикально-цепному механизму начальной стадией является стадия иницирования.

На стадии гелеобразования начинается образование непрерывной полимерной сетки с частичной потерей полимером растворимости и способности переходить в вязкотекучее состояние (стадия В). Начало (точка) гелеобразования является очень важным моментом отверждения олигомеров, характеризующим предел их технологичности.

Механизм реакции отверждения после гелеобразования практически не изменяется, однако резко изменяются кинематические условия отверждения. При радикально-цепной полимеризации в точке гелеобразования скорость реакции обычно максимальна вследствие геле-эффекта, а затем начинает уменьшаться в результате возрастания диффузионных и сферических ограничений. При отверждении по ступенчатому механизму замедление процесса вследствие диффузионных и стерических ограничений начинается сразу с момента гелеобразования.

Химические реакции образования полимеров из олигомеров до и после

гелеобразования связаны с физическими процессами, происходящими в олигомерных композициях при их отверждении - изменением молекулярной или сегментальной подвижности, тепловыделения в процессе реакции и изменениями объема.

Химические методы анализа содержания реакционноспособных групп на разных стадиях отверждения или количества веществ, выделяющихся в процессе взаимодействия этих групп, связаны с отбором проб и довольно продолжительны во времени.

Физические методы анализа степени конверсии, особенно термометрические, основанные на изучении тепловых эффектов реакции, и метод ИК-спектроскопии, лишены этих недостатков и позволяют вести непрерывный контроль процессов отверждения. Из методов контроля процессов отверждения олигомерных композиций по степени изменения их физических свойств наибольшее распространение получили методы, основанные на контроле объемных изменений при отверждении (дилатометрические методы) и изменения вязкоупругих свойств (метод крутильного маятника с нитью, содержащей исследуемую композицию). Из методов контроля процесса отверждения по изменению молекулярной или сегментальной подвижности в олигомерных композициях следует отметить электрические методы, ядерный магнитный резонанс и др. На практике, важное место среди простейших методов контроля степени отверждения олигомерных композиций, занимает метод экстракции кипящим растворителем не связанных с полимерной сеткой растворимых компонентов (золя). Однако, точность этого метода резко уменьшается на предельных стадиях отверждения. Универсальный метод контроля процессов отверждения олигомерных композиций отсутствует. Для каждого конкретного состава композиций, условий ее отверждения и других параметров применяется один из методов или сочетание нескольких методов.

Основными параметрами структуры сетчатых полимеров, образующихся после отверждения реакционноспособных олигомеров, являются структура (топология) сетки и надмолекулярная структура полимеров.

Большие возможности в направленном регулировании структуры и свойств отверждения полимеров, открывает комбинирование реакционно-способных олигомеров разных типов друг с другом, и модифицирующими компонентами, оказывавшими пластифицирующий, эластифицирующий или другие эффекты. В качестве модифицирующих компонентов могут быть использованы различные мономеры, олигомеры или полимеры, образующие в исходном состоянии с основными олигомерами отверждающиеся многокомпонентные системы.

Очевидно, что отверждение многокомпонентных систем является более сложным процессом, чем отверждение индивидуальных олигомеров. Важнейшее значение в таких системах приобретают процессы, связанные с разделением фаз в отверждающейся композиции при достижении критических условий

термодинамической совместимости компонентов. При этом процессы образования полимеров и разделения фаз должны быть тесно связаны между собой, влияя на механизм и кинетику друг друга. Отверждение многокомпонентных систем в отличие от отверждения композиций на основе индивидуальных олигомеров должно сопровождаться на предельных стадиях образованием многокомпонентных отвержденных полимеров - сетчатых статистических блок- или привитых сополимеров, взаимопроникающих сеток или сеток с растворенными в них модификаторами (структура типа "золь в геле").

Если основной олигомер в процессе отверждения химически реагирует с модификатором, называемым в этом случае активным, то образуются сетчатые сополимеры. Если активный модификатор образует самостоятельную сетку, наряду с сеткой, образуемой основным олигомером, то получаются взаимопроникающие сетки. Если же модификатор является химически неактивным или он способен образовывать только линейные полимеры, то возникает структура типа "золь в геле". В процессе отверждения многокомпонентных систем возрастание молекулярной массы компонентов и в особенности гелеобразование должны сопровождаться изменением совместимости компонентов и, как следствие этого, разделением системы на фазы. Процессы разделения фаз влияют на химические превращения при отверждении и наоборот, причём решающее значение имеет при этом механизм химических реакций - ступенчатый или цепной.

Основные возможности, реализуемые путем использования многокомпонентных отверждающихся систем для направленного регулирования свойств реактопластов в отвержденном состоянии, заключаются в снижении объемных усадок, эластификации, пластификации, повышении прочности и улучшении демпфирующих свойств. Снижение объемных усадок достигается проведением цепной полимеризации олигомеров в присутствии инертных полимеров и образованием гетерогенной глобулярной структуры, причём модифицирующие полимеры распределяются в межглобулярном пространстве. Эластификация стеклообразных сетчатых полимеров с повышением их стойкости к росту трещин при сохранении жесткости и теплостойкости достигается получением сетчатого блок-сополимера матричной структуры, в которой эластичные блоки цепей образуют дисперсную фазу в стеклообразной матрице. Получением таких же сополимеров, но без разделения фаз, достигается эффект пластификации отвержденной композиции - снижение T_g (температура стеклования) и повышение эластичности. Выделение стеклообразной фазы в эластичной матрице приводит к повышению прочности отвержденной композиции. И, наконец, образование структуры взаимопроникающих фаз, одна из которых находится в высокоэластическом, а вторая - стеклообразном состоянии, придает композиции хорошие демпфирующие свойства в широком интервале температур.

Большое влияние на свойства отвержденных олигомерных композиций оказывает образование в них макродефектов в процессе отверждения вследствие выделения летучих веществ или возникновения напряжений в результате химических и термических усадок. Поэтому проблема получения монолитных бездефектных образцов ненаполненных реактопластов является сложной и важной. Если выделения летучих веществ, содержащихся в отверждающихся композициях или образующихся в процессе отверждения, можно избежать или компенсировать их действие приложением повышенного внешнего давления, то объемных усадок избежать значительно труднее. Очевидно, что проблема снижения таких усадок является одной из важнейших в материаловедении реактопластов.

Отверждающиеся олигомерные композиции используются для получения как ненаполненных реактопластов, так и в качестве матрицы (связующего) наполненных реактопластов, пресс-порошков и волокнистых композиционных материалов, пенопластов и др. При этом, в отличие от термопластов, образование отвержденных полимеров происходит непосредственно в материале и окончательно завершается в изделии или на месте эксплуатации. Поэтому, помимо регулирования процессов отверждения и обеспечения заданного сочетания структуры и свойств полимеров на конечной стадии их отверждения, важнейшей проблемой материаловедения реактопластов является обеспечение необходимых свойств композиций в исходном состоянии (технологических свойств) и их сохранения жизнеспособности композиций в течение определенного периода времени. Это требует оптимизации состава заданного сочетания свойств на всех стадиях использования.

Важнейшими свойствами отверждающихся композиций в исходном состоянии, обуславливающими их технологические свойства (возможность заливки в формы, совмещения с наполнителями, пропитки пористых систем и т.п.), являются вязкость и поверхностное натяжение. Для понижения вязкости используют растворители - инертные или активные, летучие или нелетучие. Инертные летучие растворители должны быть удалены до начала отверждения, а активные или нелетучие могут оставаться в композиции в качестве модификаторов.

Для повышения вязкости отверждающейся композиции в исходном состоянии используют тиксотропные (химически или физически активные) добавки. Понижение поверхностного натяжения композиций достигается с помощью поверхностно-активных веществ. Очевидно, что любое изменение состава отверждающейся композиции для регулирования ее свойств в исходном состоянии, обязательно проявится в процессе отверждения в изменении структуры и свойств в отвержденном состоянии. Поэтому, наиболее целесообразно использовать модификаторы, выполняющие несколько функций (например, пластификаторы или эластификаторы в качестве активных растворителей).

1.КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ (КФО). ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

КФО широко применяются в деревообрабатывающей промышленности при производстве древесностружечных плит, пресс-масс, фанеры, мебели, строительных деревянных конструкций и других клеевых материалов из древесины. Это обусловлено ценными качествами КФО: высокой адгезионной способностью, низкой вязкостью при значительной концентрации, стабильностью при хранении, бесцветностью клеевых пленок. Большая скорость отверждения КФО позволяет использовать ускоренный способ склеивания древесины при электроконтактном нагреве и в поле токов высокой частоты в широком интервале температур (10-150°C). Карбамидоформальдегидные олигомеры относятся к термореактивным, при отверждении образуют прочную трехмерную (сетчатую) структуру, они неплавки и нерастворимы в большинстве органических растворителей.

Современные марки КФО и области их применения в деревообработке даны в табл. 1.1,1.2.

Таблица 1.1

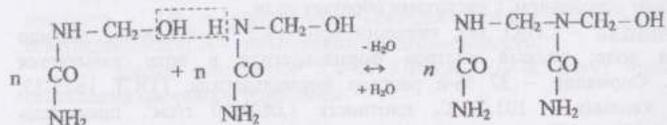
Марки КФО (ГОСТ 14231-78)

Марки олигомеров по ГОСТ 14231-78	Применение
КФ-О	В производстве фанеры, для склеивания бумаги, укрепления грунтов и др.
КФ-Б	В производстве фанеры, мебели, теплоизоляционных материалов и др.
КФ-Ж	В производстве фанеры, мебели, для изготовления линейных стержней и форм.
КФ-БЖ	В производстве фанеры, мебели, столярно-строительных изделий и др.

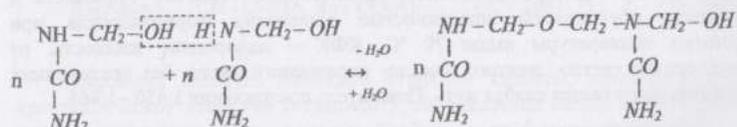
Таблица 1.2

Технологические свойства КФО

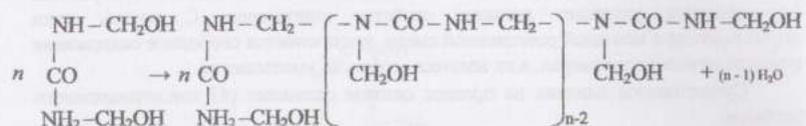
Показатель	Марка олигомера				
	КФ-О	КФ-Б	КФ-Ж	КФ-БЖ	КФ-НФП
Концентрация, %	66±2	67 ± 2	66±2	65 ±2	67±1,0
Вязкость ВЗ-4, с	30-150	40-90	40-200	100-250	75-120
pH	7,0 - 8,5	6,5 - 8,0	7,5 - 9,0	6,5 - 8,0	7,5-8,5
Время желатинизации при 20 °С, при 100°С	не менее 8 30-60	2-8 25-40	не менее 10 50-90	не менее 10 25-40	не менее 8 55-70
Содержание свободного формальдегида, %	не более 0,3	0,7-0,9	не более 1,2	до 1,0	не более 0,1



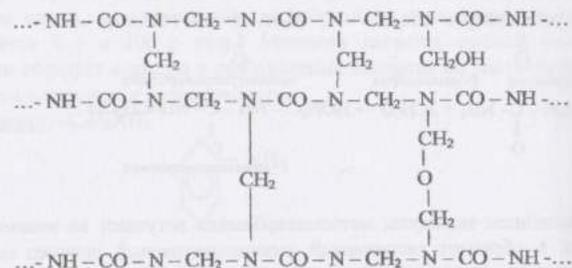
Наряду с этим, образуются диметиленэфирные связи:
(-CH₂-O-CH₂-)



В дальнейшем, в процессе поликонденсации в слабокислой среде или нейтральной среде, получаются линейные и линейно-циклические олигомеры:



Процесс отверждения олигомера экзотермический. Он сопровождается выделением воды и формальдегида с образованием трехмерной структуры за счет метиленовых и диметиленэфирных связей, представленной на схеме:



В качестве катализаторов отверждения карбамидных олигомеров используют: органические кислоты (например, молочную), минеральные кислоты (например, фосфорную, соляную), аммониевые соли сильных кислот (например, хлористый аммоний).

Таблица 1.3

Компоненты	Рецептуры КФО									
	КФ-О		КФ-Б		КФ-БЖ		КФ-Ж		КФ-НФП	
	моли	г	моли	г	моли	г	моли	г	г	
Карбамид (основная загрузка)	0,83	50	1,4	60	0,67	40	0,78	47	100	
Карбамид (дополнительная загрузка)	0,45	27	0,2	12	0,33	20	0,22	13	81	
Формальдегид	1,66	49,95	2,0	60,3	1,4	42,2	1,5	45,14	99,9	
Формалин (37%-й раствор)		135		163		114		122	270	
Едкий натр (см. синтез)		0,2+0,4		0,2+0,4		1,0+2,0		1,0+2,0	0,5	
Хлористый аммоний (20%-й раствор)		1,0+2,0		1,0+2,0		-		-	0,4-0,5	
Хлористый цинк (50%-й раствор)		-		-		-		-	-	
Серная кислота (1%-й раствор)		-		-		2,0-2,5		2,5-4,0	-	
Аммиак (20%-й раствор)		-		-		2,0-2,5		1,5-2,0	-	
Кислота уксусная (40%-й раствор)		-		-		-		-	0,03	
Бура		-		-		-		-	0,14	

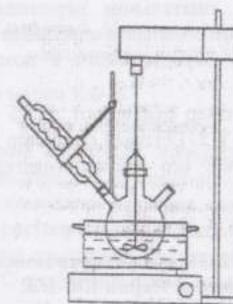


Рис. 1 Лабораторная установка для получения олигомеров.

Лабораторная работа 1. Получение карбаминоформальдегидных олигомеров марок КФ-О, КФ-Б

Синтез олигомеров марок КФ-О, КФ-Б

Необходимое количество формалина согласно рецептуре (табл. 1.3) загружают в реакционную колбу, снабженную механической мешалкой с гидравлическим затвором, обратным холодильником и термометром (рис.1). Измеряют рН формалина с помощью рН-метра или универсальной индикаторной бумаги и нейтрализуют раствором щелочи (20% раствор) до величины 7,0 – 7,5. В нейтрализованный формалин вводят карбамид (основную загрузку). Включают мешалку и нагрев водяной бани. После полного растворения карбамида при температуре 40 – 50 °С проверяют рН, значение которого должно быть в пределах 6,8 – 7,2. При необходимости снижения рН добавляют по каплям хлористый аммоний. Продолжают нагрев до 90 – 92 °С и выдерживают в течение 30 минут. Перед окончанием первой стадии синтеза проверяют рН реакционного раствора (в пределах 6,5 – 7,0).

Вторую стадию проводят в кислой среде. Для этого рН смеси снижают раствором хлористого аммония до 4,2 – 4,5 и выдерживают при 90 – 92 °С, перемешивая в течение 30 минут.

Охлаждают систему до 60 – 65 °С, доводят рН до 6,7 – 7,0 добавлением по каплям едкого натра, не прекращая перемешивания.

Вводят дополнительное количество карбамида. Реакционную систему выдерживают при 60 – 65 °С и работающей мешалке в течение 30 минут.

Полученный олигомер концентрируют под вакуумом при 60 – 70 °С и остаточном давлении 0,1 + 0,15 МПа или путем упаривания в вытяжном шкафу в фарфоровой чашке и при тщательном перемешивании до показателя преломления 1,460 – 1,467 при изготовлении олигомера марки КФ-МТ и до 1,463 – 1,467 – марки КФ-Б, определяемого с помощью рефрактометров различных марок.

Концентрированный олигомер охлаждают до 25 – 30 °С, нейтрализуют раствором щелочи до рН 8,0 – 8,5. Готовый олигомер сливают в емкость для хранения, а затем испытывают его физико-химические и механические свойства.

Лабораторная работа 2. Получение карбаминоформальдегидных олигомеров марки КФ-БЖ

Синтез олигомеров марки КФ-БЖ

В колбу, снабженную механической мешалкой с гидравлическим затвором, обратным холодильником, термометром (рис.1), загружают расчетное количество нейтрализованного формалина (см. табл. 1.3),

определяют его рН с помощью рН-метра или универсальной индикаторной бумаги. Формалин нейтрализуют раствором едкого натра (20% раствор) до величины рН 6,8+7,4. Вводят карбамид (основную загрузку), раствор хлористого цинка, включают нагрев, продолжая перемешивание. По достижении температуры 96–98 °С измеряют рН (4,8 + 5,2). В случае необходимости снижение осуществляют раствором уксусной или молочной кислот. Продолжают конденсацию при температуре кипения до значения водного числа не более 40 или до появления устойчивого помутнения (см. синтез КФ-Ж). Для определения водного числа 1–2 мл пробы олигомера помещают в химический стакан емкостью 100 мл и титруют водой при перемешивании до помутнения, при котором через слой воды с олигомером не будет видно черной отметки на белом фоне. Водное число выражают числом мл воды, израсходованным на осаждение 1 мл олигомера. Отбор проб конденсационного раствора для определения водного числа начинают через 10 минут после начала кипения и затем через каждые 5-10 минут.

По достижении водного числа 40 определяют рН, нейтрализуют раствором едкого натра до 7,0+8,5. Охлаждают реакционную смесь до 75 – 85 °С и концентрируют отгонкой под вакуумом при 60 – 70 °С, остаточном давлении 0,67 ± 0,06 МПа при упаривании в фарфоровой чашке в вытяжном шкафу при 85 – 90 °С, тщательно перешивают. Концентрирование прекращают при достижении показателя преломления 1,462.

Доконденсацию проводят, путем введения дополнительной загрузки карбамида, нагрева до 50 – 60 °С, перемешивая в течение 30 минут.

Синтезированный олигомер сливают в емкость для хранения до проведения анализа физико-химических и механических свойств.

Содержание отчета (приложение 1).

Лабораторная работа 3. Получение карбаминоформальдегидных олигомеров марки КФ-Ж

Синтез олигомера марки КФ-Ж

В реакционную колбу, снабженную механической мешалкой с гидравлическим затвором, обратным холодильником, термометром (рис.1), загружают расчетное количество формалина согласно рецептуре (см. табл. 1.3), определяют рН с помощью рН-метра или универсальной индикаторной бумаги. Нейтрализуют раствором едкого натра (20% раствор) до рН 7,0+7,8. Проводят перемешивание до полного растворения карбамида и слабый нагрев на водяной бане до 30 °С. Отбирают пробу, определяют рН, значение которого должно быть 8,0 + 8,5.

При непрерывном перемешивании реакционную смесь нагревают до 95 – 98 °С и выдерживают 15 мин. Отбирают пробу, рН должно быть 6,0 + 6,5. Продолжая перемешивание и нагрев, снижают рН до 4,5+4,8.

Окончание стадии проверяют по растворимости реакционной смеси в воде. Для этого в пробирку помещают 5 мл охлажденной до 15 °С воды и добавляют 2–3 капли смеси. Конденсация считается законченной, если в пробирке получается раствор с устойчивым помутнением. Первую пробу отбирают через 15 минут после введения кислоты в реакционную среду, а затем через каждые 10 минут.

Полученный олигомер нейтрализуют раствором едкого натра до рН 7,2–7,8 и концентрируют отгонкой воды под вакуумом при температуре 65–70 °С, остаточном давлении 0,1–0,5 МПа или упариванием в фарфоровой чашке в вытяжном шкафу при 85–90 °С и тщательном перемешивании. Концентрирование олигомера прекращают при показателе преломления, равном 1,466–1,474, определяемом с помощью рефрактометра.

Реакционную смесь охлаждают до 60 °С и вводят дополнительное количество карбамида в слабощелочную среду (рН 7). Смесь перемешивают при 55–60 °С в течение 30 минут до полного растворения карбамида. Полученный олигомер охлаждают до 35–25 °С, вводят 1–2 мл аммиака для стабилизации.

Синтезированный олигомер сливают в емкость для хранения до анализа ее физико-химических и механических свойств.

Лабораторная работа 4. Получение карбамидоформальдегидного олигомера КФ-НФП

Карбамидоформальдегидный олигомер КФ-НФП используется для производства древесностружечных плит, удовлетворяющих по токсичности требованиям класса эмиссии формальдегида Е-1, и облицовывания мебельных деталей натуральным и синтетическим шпоном (клеильно-фанероальных работ).

Рецептура смолы КФ-НФП представлена в табл.1.3

Синтез олигомера КФ-НФП

В трехгорловую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром (рис.1), загружают реакционную смесь, помещая в колбу отмеренное заранее количество формалина, с учетом его концентрации. рН доводят 33 %-м раствором едкого натра до 7,0–7,5. В нейтрализованный формалин при работающей мешалке загружают первую порцию карбамида. При этом коэффициент рефракции реакционной смеси должен составлять 1,408–1,410.

Полученная смесь должна иметь рН 7,0–7,5 при температуре 20 °С.

При непрерывном помешивании поднимают температуру до 55–60 °С. Определяют величину рН, которая должна быть не ниже 7,0.

Нагрев прекращают и за счет экзотермической реакции постепенно (15–30 мин) повышают температуру смеси до 90–92 °С. После чего определяют величину рН смеси, которая должна быть в пределах 6,5–7,0, выдерживают в течение 30 минут.

По окончании выдержки определяют величину рН реакционной смеси, которая на данной стадии конденсации составляет 6,3–7,0.

Постепенным добавлением небольших порций 20 %-ного раствора хлористого аммония снижают рН до 3,9–4,3 и введением 40 % уксусной кислоты доводят до рН 3,9–4,2. Контроль рН производить по рН-метру.

При данных условиях реакционную смесь выдерживают в течение 20–40 минут. Время выдержки контролируют по растворимости ее в воде (смешиваемость 1:1000).

По окончании выдержки постепенным добавлением небольших порций 33 %-ного раствора едкого натра повышают величину рН реакционной смеси до 7,9–7,5. Загружают буру и смесь охлаждают до температуры 80–85 °С. На этой стадии коэффициент рефракции смеси должен составлять 1,419–1,424 при температуре 20 °С.

Далее подвергают смолу вакуум-сушке (выпаривание) при температуре 68–72 °С до величины коэффициента рефракции реакционной смеси 1,452–1,454, контролируя вязкость смеси. Величина которой должна быть в пределах 120–200 с.

По окончании вакуум-сушки смесь охлаждают до 68–70 °С и загружают вторую порцию карбамида. Доконденсацию ведут при температуре 62–65 °С при непрерывном помешивании в течение 30 минут. Выключают нагрев и снижают температуру готовой смолы до 25–30 °С.

Синтезированный олигомер сливают в емкость для хранения до анализа ее физико-химических и механических свойств.

Полученная смола должна иметь показатели, представленные в табл.1.2

Вставить отчет о работе согласно Приложению 1.

Лабораторная работа 5. Получение пропиточных карбамидоформальдегидных олигомеров

Таблица 1.4

Рецептура пропиточного олигомера марки СПКФ

Наименование	Количество	
	моли	г
Карбамид	1+0,66	60+40
Формальдегид	2	60
Формалин (37 %-й раствор)	-	162
Уксусная кислота, 50 %-й водный раствор	-	для снижения рН
Натр едкий, 10 %-й раствор	-	для увеличения рН

Синтез олигомера ПКФ

Вначале готовят реакционную смесь, растворяя в отмеренном заранее количестве формалина, нейтрализованного 10 %-м раствором едкого натра до рН = 8,5 – 9,0 расчетное количество карбамида.

В трехгорловую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают приготовленный реакционный раствор, нагревают до 78–82 °С и выдерживают в течение 10 минут. После окончания этой стадии проверяют значение рН реакционной смеси постепенным добавлением уксусной кислоты, снижают величину рН реакционной смеси до 4,5 – 4,6 и выдерживают при температуре 90 – 95 °С в течение 30 минут.

По окончании выдержки значение рН смеси повышают раствором едкого натра до 8,7 – 9,2, содержимое колбы охлаждают до 60 – 65 °С, загружают вторую порцию мочевины и при этой температуре выдерживают 35–40 минут.

После проверки значения рН (7,3 – 7,8) полученный олигомер сливают и анализируют физико-химические показатели. Полученные олигомеры должны иметь следующие показатели:

1. Внешний вид	жидкость молочно-мутного цвета
2. Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С,	15 - 25
3. Содержание сухих веществ, %	50 ± 1
4. Плотность, г/см ³	1,20
5. Концентрация водородных ионов, рН	7,3-7,8
6. Продолжительность отверждения при 150 °С с 0,15 % хлористого аммония,	15-25
7. Пенетрация, с	3-10

Лабораторная работа 6. Получение карбамидоформальдегидного олигомера на основе КФК

Карбамидоформальдегидная смола КФК-15 представляет собой продукт поликонденсации карбамида с формальдегидом в присутствии щелочного катализатора и предназначена для производства древесных плитных материалов.

Рецептура смолы КФК-15 представлена в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Рецептура смолы КФК-15

Наименование	Количество
	г
КФ концентрат (60% - ный)	115
Вода	43
Основной карбамид	40
Дополнительный карбамид	41,2
Натр едкий, (30 %-й раствор)	для увеличения рН
Хлористый аммоний, (20%й раствор)	для снижения рН

Синтез смолы КФК-15

Технологический процесс производства смолы заключается в следующем:

В трехгорловую колбу вводится КФК и NaOH для повышения значения рН 7,5–8,5, затем вводится основная порция карбамида и перемешивается в течении 15–20 минут.

Включают обогрев. Обогрев ведется до температуры 90–95 °С. Выдержку на первой стадии проводят в течение 30 минут. Измеряемое значение рН должно быть в пределах 6,6–6,8.

Вторая стадия проводится в кислой среде. Для этого снижают значение рН смеси до 4,8–5,0, добавляя хлористый аммоний. Температура смеси держится 90–95 °С. Окончание этой стадии проверяется по смешиваемости с водой, которая должна составлять 1:5. После чего снижают температуру до 65–75 °С и вводится дополнительная порция карбамида. Затем проводят выдержку 30 минут.

Готовую смолу доводят до рН= 7,0 – 8,0 и охлаждают до 25 –30 °С.

Показатели качества смолы должны соответствовать нормам, указанным в табл. 1.6.

Таблица 1.6.

Показатели качества смолы КФК-15

Наименование показателя	ед. изм.	норма
Содержание сухого остатка	%	65±2
Время желатинизации при 100 °С, отвердитель 1% хлористого аммония, с	с	90 – 100
Вязкость по ВЗ-4	с	50 – 100
pH		7,0 – 8,5
Показатель преломления		1,460 – 1,470
Содержание свободного формальдегида	%	<0,1

Вставить отчет о работе согласно Приложению 1.

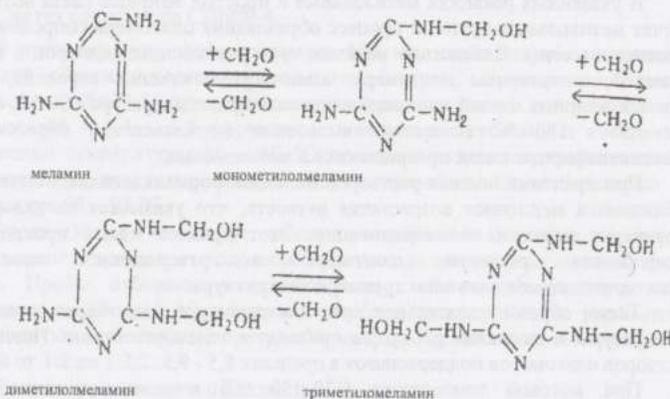
2. МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Меламиноформальдегидные олигомеры широко используются в деревообрабатывающей промышленности для пропитки текстурных, покровных и крафтбумаг при облицовке древесностружечных плит, изготовлении декоративных бумажно-слоистых пластиков и синтетического шпона.

Меламиноформальдегидные олигомеры получают при взаимодействии меламина с формальдегидом.

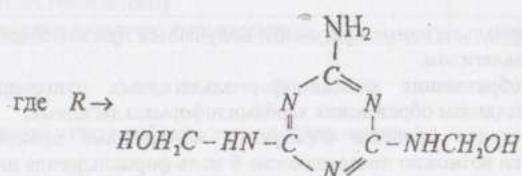
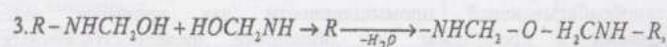
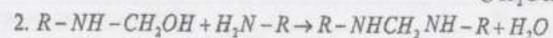
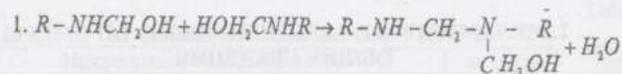
Механизм образования меламиноформальдегидных олигомеров во многом похож на механизм образования карбаминоформальдегидных.

На первой стадии процесса образуются метилольные производные, причем теоретически возможно присоединение 6 моль формальдегида на 1 моль меламина. Обычно легко присоединяются лишь 3 моль формальдегида.



Как в случае образования метилолкарбамид, так и в случае образования метилолмеламина, среда должна быть нейтральной или слабощелочной (pH = 7,0 – 8,0).

Образование олигомеров происходит при нагревании в результате взаимодействия метилолмеламинов (обычно триметилмеламина), так как большей частью олигомеры готовят при соотношении меламина и формальдегида 1:3. Реакция может протекать следующим образом:



В указанных реакциях метилольные и простые эфирные связи возникают за счет метилольных групп, и процесс образования олигомера сопровождается выделением воды. Вследствие наличия трех реакционных центров в каждой молекуле, получаемые олигомеры имеют разветвленное строение. Число простых эфирных связей начинает возрастать при температуре 130 °С, однако, при 150 - 180 °С вследствие выделения формальдегида образующиеся диметиленэфирные связи превращаются в метиленовые.

При хранении водных растворов меламинаформальдегидных олигомеров наблюдается медленное возрастание вязкости, что указывает на дальнейшее протекание реакции поликонденсации. Этот процесс может проходить до превращения раствора олигомера в отвержденное состояние, характеризующееся наличием трехмерной структуры.

Таким образом, длительное хранение растворов олигомеров, повышение температуры и снижение pH среды приводят к гелеобразованию. Поэтому pH растворов олигомеров поддерживают в пределах 8,5 - 9,5.

При высокой температуре (130-150 °С) и в присутствии кислого катализатора отверждение меламинаформальдегидных олигомеров происходит быстро. Повышенная функциональность меламина по сравнению с мочевиной определяет возникновение в олигомере большего числа поперечных связей. Поэтому меламинаформальдегидные олигомеры обладают лучшими водо- и теплостойкостью, твердостью, блеском и другими свойствами по сравнению с карбамидоформальдегидными.

Таблица 1.7

Рецептуры пропиточных меламинаформальдегидных олигомеров

Наименование	Количество					
	СПМФ-4		СПМФ-5		СПМФ-6	
	моли	гр	моли	гр	моли	гр
Меламин	0,77	97,5	0,77	97,5	0,7	87,6
Формальдегид	1,8	54	1,8	54	18	54
Формалин (37 %-й р-р)	-	146	-	146	-	146
Капролактам	0,07	8	0,027	3	0,07	7,9
Карбамид	0,125	7,5	0,125	7,5	0,3	17,6
Едкий натр (20 %й р-р)	для нейтрализации					
Вода дистиллированная	2,44	44	2,44	44	1,53	27,6
Пропиленгликоль	-	-	0,04	3	-	-
Изобутиловый спирт	-	-	-	-	0,087	6,5

Лабораторная работа 7. Получение меламинаформальдегидных олигомеров СПМФ-4

Синтез олигомеров СПМФ-4

В трехгорловую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают необходимое количество (табл. 1.6) предварительно нейтрализованного раствором едкого натра до pH = 9,3 - 9,4 формалина и включают мешалку и обогрев. По достижении температуры 35 - 40 °С последовательно загружают меламин, капролактам и дистиллированную воду и проводят поликонденсацию при температуре 92 - 93 °С.

Через 30 - 40 минут после растворения меламина проверяют смешиваемость с водой и продолжают процесс до достижения смешиваемости 1:1000. Пробы отбирают каждые 5 минут. Затем реакционную смесь охлаждают до 88 - 90 °С, загружают необходимое количество карбамида и конденсируют при этой температуре 20 минут до достижения смешиваемости с водой от 1:2 до 1:2,2.

Олигомер охлаждают и анализируют.

Полученный олигомер должен обладать следующими показателями:

1. Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость
2. Концентрация, %	58 ± 1
3. Вязкость при 20 °С по ВЗ-4, с	16 - 18
4. Концентрация водородных ионов, pH	8,5 - 9,0
5. Плотность, г/см ³	1,22 - 1,35
6. Смешиваемость с водой	1:1-1:2

Лабораторная работа 8. Получение меламиноформальдегидных олигомеров марки СПМФ-5

Синтез олигомеров СПМФ-5

В трехгорловую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром загружают необходимое количество (см. табл. 1.6) предварительно нейтрализованного 10 %-м раствором едкого натра до pH = 9,3 – 9,4 формалина и включают мешалку и обогрев. По достижении температуры 35 – 40 °С загружают последовательно пропиленгликоль, меламин, капролактан, дистиллированную воду и проводят поликонденсацию при температуре 92 – 93 °С.

Через 30 – 40 минут после растворения меламин проверяют смешиваемость с водой и продолжают процесс до достижения смешиваемости 1:1000. Пробы отбирают каждые 5 минут.

Затем реакционную смесь охлаждают до 88 – 90 °С, загружают необходимое количество карбамида и конденсируют при этой температуре 20 минут до смешиваемости с водой от 1:2 до 1:1,2.

Олигомер охлаждают и анализируют.

Полученный олигомер должен обладать следующими показателями:

1. Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость
2. Концентрация, %	58 ± 1
3. Вязкость при 20 °С по ВЗ-4, с	16–20
4. Концентрация водородных ионов, pH	8,5 – 9,1
5. Плотность, г/см ³ .	1,22 – 1,35
6. Смешиваемость с водой	1:1– 1:2

Лабораторная работа 9. Получение меламиноформальдегидных олигомеров марки СПМФ-6

Синтез олигомеров марки СПМФ-6

В трехгорловую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром загружают необходимое количество (см. табл. 1.6) предварительно нейтрализованного раствором едкого натра до pH = 9,2 – 9,3 формалина, включают мешалку и загружают расчетное количество капролактама, меламин и дистиллированной воды. Температуру реакционной смеси доводят до 93 – 94 °С и проводят конденсацию.

Через 20 – 30 минут после растворения меламин, проверяют смешиваемость олигомера с водой и продолжают процесс до достижения

смешиваемости 1:1000. Пробы отбирают каждые 5 минут,

Затем реакционную смесь охлаждают до температуры 88 – 90 °С и загружают изобутиловый спирт и карбамид. Конденсацию проводят при температуре 88-90 °С в течение 20 минут до достижения смешиваемости с водой от 1:1 до 1:1,2.

Олигомер охлаждают, доводят значение pH раствором едкого натра до 8,5 – 9,1 и анализируют.

Полученный олигомер должен обладать следующими свойствами:

1. Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость
2. Концентрация, %	56 – 57
3. Вязкость при 20 °С по ВЗ-4, с	16 – 18
4. Концентрация водородных ионов, pH	80 – 8,8
5. Плотность, г/см ³	1,19 – 1,2
6. Смешиваемость с водой	1:1– 1:1,5

Лабораторная работа 10. Получение карбамидомеламиноформальдегидного олигомера марки СП-50

Пропиточная смола СП-50 предназначена для пропитки декоративных бумаг, используемых при отделке древесностружечных плит, по своим показателям должна соответствовать следующим требованиям:

1. Внешний вид	жидкость молочного цвета без посторонних включений
2. Массовая доля сухого остатка, %	54 ± 2
3. Вязкость по ВЗ-4, с	15 ± 2
4. Концентрация водородных ионов, pH	7,5 ± 0,3
5. Смешиваемость смолы с водой при 20 °С мл/мл	1,0:1,4±0,4
6. Время желатинизации при 100 °С, мин	90±30
7. Массовая доля свободного формальдегида, % не более	0,5

Таблица №1.8

Рецептура пропиточной смолы СП-50

Наименование сырья	Количество (г)
Карбамид (основной)	92
Формальдегид	92
Бутанол	2,9
Меламин	10,5
Карбамид (дополнительный)	8

Режим синтеза

В трехгорловую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой загружают карбамид (основной) и расчетное количество формалина, предварительно нейтрализованные 40 %-м раствором едкого натра до pH 8 + 8,4. Включают обогрев и доводят реакционную смесь до $T = 55 - 60$ °С. При этой температуре смесь выдерживают 30 мин. Затем загружают бутанол и меламин при $T=60 - 65$ °С выдерживают 30 мин. После выдержки значение pH реакционной смеси устанавливают в пределах 5,0 - 5,5, путем введения 20 % раствора хлористого аммония. Включают обогрев и поднимают температуру до 80 - 85 °С.

После достижения указанной температуры, через 5-10 мин контролируют смешиваемость с водой (лаб. работа № 24). При достижении смешиваемости 1,0:1,5 - 2,0 смесь охлаждают до 60 °С и загружают дополнительную порцию карбамида, после чего отключают обогрев, охлаждают смесь до 20 °С и проводят анализ полученного продукта.

3. ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ (ФФО)

ФФО чрезвычайно широко используются в народном хозяйстве: пластмассы, крепители грунтов, слоистые пластики, фанера, клеи, лаки, древесноволокнистые плиты и т.д. ФФО получают из достаточно недефицитного сырья и по относительно простой технологии. Они имеют высокую адгезионную способность, хорошо перерабатываются в изделия, обладают высокими диэлектрическими показателями, водо-, атмосфере- и теплостабильностью. К недостаткам этих олигомеров можно отнести темный цвет рабочих растворов и токсичность (по фенолу и формальдегиду). В зависимости от условий конденсации фенолов с формальдегидом могут быть получены, резольные и новолачные олигомеры.

Марки и области применения некоторых ФФО приведены в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Марки жидких резольных фенолформальдегидных олигомеров

Обозначение марок	Рекомендуемые области применения
СФЖ-305, СФЖ-3012	Теплозвукоизоляционные изделия
СФЖ-3011, СФЖ-3013, СФЖ-3014	Фанера, древесностружечные и древесноволокнистые плиты
СФЖ-3038, СФЖ-3039	Абразивные инструменты на гибкой основе
СФЖ-323	Стеклопластики
СФЖ-309	Клеи и лаки
СФЖ-303, СФЖ-3031, СФЖ-3032	Асботехнические и асбофрикционные изделия, углепластики
СФЖ-3016, СФЖ-3024	Клеи, древесноволокнистые плиты и др.
СФЖ-3044	Плиты из отходов сельскохозяйственной продукции

Согласно ГОСТ. 20907-75 обозначение олигомеров состоит из букв "СФЖ" - смола фенолформальдегидная жидкая и через тире - трех - или четырехзначного числа. Первые две цифры означают тип олигомера, а последующие - номер рецептуры внутри типа.

Синтезированные ФФО должны удовлетворять технологическим свойствам, представленным в табл. 1.10, 1.11.

Свойства конечного продукта синтеза зависят от молярного соотношения исходных реагентов, pH среды, химических свойств фенольного компонента, катализатора, температуры, очередности загрузки компонентов, продолжительности синтеза и других факторов.

При синтезе ФФО могут быть использованы следующие фенолы: крезолы, ксиленолы, резорцин. В качестве альдегидного компонента используют формальдегид и фурфурол.

Таблица 1.10

Свойства жидких ФФО

№ пп	Наименование показателей	Марки СФЖ									
		3011	3013	3014	3016	3024	3031	3032	305	309	
1	Внешний вид	Олигодимая прозрачная жидкость от красновато-коричневого до темно-вишневого цвета									
2	Плотность	-	-	-	-	-	1,88-1,22	-	-	-	-
3	Водородный показатель (рН среды)	-	-	-	-	-	7,8-8,2	-	-	-	-
4	Вязкость, сП	120-140	40-130	17-90	150-450	90-200	250-350	250-1200	110-160	500-900	-
5	Сухой остаток, %	43-47	39-43	46-52	55 и менее	38-42	-	-	-	55-65	-
6	Содержание щелочи, %	3,0-3,5	4,5-5,5	6,5-7,5	1,0	5,5-6,5	-	-	-	-	-
7	Содержание свободного фенола, % не более	2,50	0,18	0,10	5,0	0,10	8,0	10,0	10,0	20,0	-
8	Содержание свободного формальдегида, % не более	1,00	0,18	0,15	4,0	0,10	-	-	-	-	-
9	Время желатинизации, с	-	-	-	-	-	95-130	95-130	-	-	-
10	Предел прочности при скалывании клеевого слоя фанеры после выщелачивания в течение 1 ч, МПа не менее	1,9	1,5	1,5	-	1,5	-	-	-	-	-

Таблица 1.11

Технологические показатели ФФО используемых для пропитки

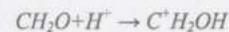
№ пп	Показатель	Марки олигомеров	
		СБС-1	УБФ
1	Внешний вид	Прозрачный раствор красноватого или красновато-бурого цвета	
2	Вязкость, сП	111+299	60+200
3	Содержание нелетучих веществ, %	50+55	55+60
4	Содержание свободного фенола, %	Не более 14	Не более 1,7
5	Содержание свободного формальдегида, %	-	2
6	Время желатинизации, с (150 °С)	50+90	70
7	Растворимость в спирте	полная	полная
8	Содержание воды, %	не более 7	-
9	Срок хранения, мес.	не менее 2	2

Механизм образования фенолоформальдегидных олигомеров зависит от рН среды.

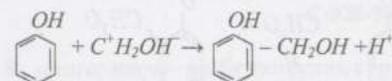
В кислой среде скорости образования метилольных производных и их взаимодействия имеют максимальные значения, поэтому в таких условиях получают исключительно новолачные олигомеры.

Образование новолаков:

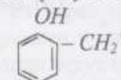
Протонизация молекулы формальдегида с образованием карбониевого иона



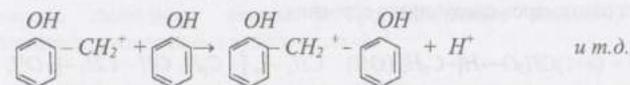
Атака фенольного кольца и образование метилолфенола



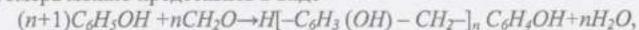
Образование в присутствии протона бензилкарбониевого иона



и его реакции с другим фенольным ядром



В общем виде уравнение реакции получения новолачного олигомера можно представить в виде

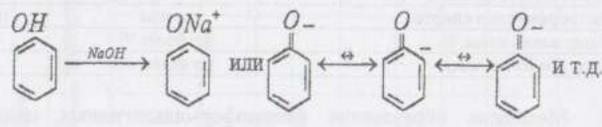


где $n=4+10$.

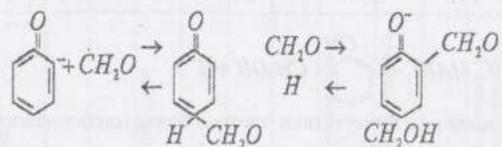
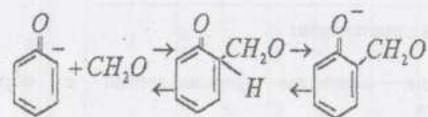
Наличие свободных реакционноспособных центров в новолаксах определяет их способность переходить в полимеры трехмерного строения при взаимодействии с формальдегидом (формалин, уротропин).

Образование резолы:

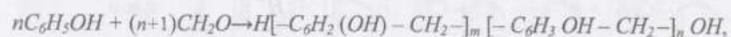
Получение фенолята



В присутствии оснований фенол, находящийся в виде ионов, легко реагирует с электрофильным формальдегидом



Таким образом, в результате этих реакций образуется смесь фенолспиртов, взаимодействие между которыми приводит к образованию резольных олигомеров следующего строения



где $n+m=4+10$.

Переход от линейных и разветвленных структур осуществляется в процессе переработки ФФО за счет реализации метилольных групп и активных атомов водорода под действием повышенных температур 100 – 180° или при нормальной температуре под действием кислых катализаторов (фосфорная или соляная кислота, сульфокислота, контакт Петрова).

При этом образуются неплавкие, нерастворимые полимеры, обладающие высокими когезионной прочностью, водостойкостью, термостойкостью и твердостью. К недостаткам фенолоформальдегидных жидких олигомеров относятся токсичность, хрупкость, темная окраска, специфический запах.

Указанные недостатки олигомеров и полимеров могут быть устранены совершенствованием технологии синтеза и направленной модификацией.

При модификации с учетом реакционноспособных центров модифицируемой системы $R-H$ и $R-CH_2OH$ (R – часть фенолоальдегидной системы) выбирают соединения, содержащие активные функциональные группы, способные в ходе синтеза или переработки изменить состояние контрольной системы (физико-химические свойства) и добиться желаемого результата. Например, с целью повышения эластичности, стойкости к вибрации и воздействию минеральных масел, ФФО модифицируют различными каучуками, полиамидами и другими соединениями. Для снижения стоимости и повышения скорости отверждения ФФО могут быть совмещены с карбамидоформальдегидными олигомерами или другими веществами.

Лабораторная работа 11. Синтез олигомера марки СФЖ-3011

В трехгорловую колбу загружают расчетные количества фенола, раствора щелочи и воды (табл. 1.12) и помещают на водяную баню с температурой 50+55 °С. Через пять минут при перемешивании в раствор фенолятов вводят формалин и нагревают реакционную смесь до 90+95 °С. Процесс поликонденсации ведут при заданной температуре в течение 50 – 60 мин; затем смесь охлаждают до 20 – 25 °С и готовую смолу сливают в приемную емкость. Продукт концентрации подвергают анализу на содержание свободного фенола и формальдегида, вязкость, время желатинизации, содержание сухого остатка.

Вставить отчет о работе согласно Приложению 1.

Таблица 1.12

Рецептуры ФФО марок СФЖ-3011 и СФЖ-3013

Компоненты	Марки олигомеров			
	СФЖ-3011		СФЖ-3013	
	моли	гр	моли	гр
Фенол	1,06	100	1,06	100
Формальдегид (формалин 37 %-й раствор)	1,56	47(127)	2,26	67,3 (182)
1 порция				(104)
2 порция				(60)
3 порция				(18)
Едкий натр (42 %-й раствор)		23,8		51,4
Вода		64,2		78,6

Лабораторная работа 12. Синтез олигомера марки СФЖ-3013

В трехгорловую колбу загружают фенол, воду и раствор едкого натра согласно рецептуре (см. табл. 1.12). Колбу со смесью помещают в баню с температурой 50 – 55 °С, подсоединяют обратный холодильник и мешалку с гидравлическим затвором. После полного растворения фенола, вводят первую порцию формалина и конденсируют при температуре 60 °С в течение 15 минут, а затем вводят вторую порцию формалина. Температуру смеси повышают до 90 – 95 °С и выдерживают при этой температуре 40 минут. Затем в реакционную смесь (через обратный холодильник) вводят третью порцию формалина и ведут конденсацию при температуре 90 °С в течение 30 минут. После олигомер охлаждают до 20 – 35 °С и сливают в приемную емкость. Далее определяют технологические свойства олигомеров и их соответствие ГОСТу.

Лабораторная работа 13. Синтез олигомера марки СФЖ-3014

В реакционную колбу загружают фенол, воду и едкий натр согласно рецептуре (табл. 1.13) и нагревают смесь до 38 – 50 °С при непрерывно работающей мешалке. Затем смесь охлаждают до 24 – 32 °С, после растворения фенола загружают расчетное количество формалина.

Затем поднимают температуру реакционной смеси до 60 – 70 °С и выдерживают в течение 90 минут. По истечении времени выдержки отбирается проба смолы для определения показателя преломления, вязкости и рН, которые должны быть в следующих пределах: показатель преломления – 1,450 – 1,460; вязкость по ВЗ-4 10 – 16 с; рН – 10,2 – 10,4.

Таблица 1.13

Рецептура ФФО марки СФЖ-3014

Компоненты	Количество	
	моли	г
Фенол	1,06	100
Формальдегид (формалин 37 %-й раствор)	2,55	76,27 (206 мл)
Вода	–	97,9
Едкий натр (42 %-й раствор) 1 порция	–	20,4
2 порция	–	10,8

Далее температура смеси постепенно доводится до температуры кипения 94 – 98 °С. После чего смесь выдерживают 25 – 30 минут.

Окончание процесса на этой стадии определяют по следующим показателям: показатель преломления 1,468 – 1,447; рН = 10,5 – 10,9; вязкость по ВЗ-4 25 – 90 с.

По достижении этих показателей вводят вторую порцию едкого натра, при перемешивании, в течение 5 минут. Затем при температуре 80 – 85 °С смесь выдерживают 5 – 10 минут. Полученную смолу охлаждают до 25 – 40 °С и сливают в приемную емкость, проводят анализ на соответствие показателей требованиям ГОСТа.

Лабораторная работа №14. Синтез олигомера марки СБС-1

В трехгорловую колбу загружают расчетные количества фенола, формалина и раствора аммиака (табл. 1.14). Колбу помещают на водяную баню, подсоединяют обратный холодильник и мешалку с гидравлическим затвором, включают обогрев и ведут нагревание до температуры кипения смеси. Реакцию поликонденсации в растворе проводят до момента разделения смеси на смоляной и водный слои ($\tau = 30 - 45$ мин). После этого смесь охлаждают до 40 – 60 °С, выливают в делительную воронку, дают смеси отстояться и отделяют смолу от надсмольной воды. Смолу помещают в фарфоровую чашку и сушат, постоянно перемешивая при температуре не выше 100 – 105 °С. Сушку заканчивают по достижении времени желатинизации смолы 55 – 90 с (на полимеризационной плите) при температуре 150 ± 2 °С.

Обезвоженный олигомер охлаждают до 60 – 70 °С и при перемешивании вводят в него небольшими порциями этиловый спирт. Образовавшийся однородный раствор охлаждают и анализируют по основным технологическим показателям.

Вставить отчет о работе согласно Приложению 1.

Таблица 1.14

Рецептура пропиточных лаков

Компоненты	Марки олигомеров					
	СБС-1		СКС-1		УБФ	
	моли	г	моли	г	моли	г
Фенол	1,06	100			1,06	100
Крезол			0,925	100		
Формальдегид (формалин 37 %й раствор)	1,29	38,5 (100)	1,23	37 (100)	1,85	55,5 (100)
Раствор аммиака 25 %-й концентрации		6		3		
Каустическая сода						
Этиловый спирт		100		100		

Лабораторная работа 15. Синтез олигомера марки СКС-1

Синтез ведут по режиму олигомера СБС-1.

Рецептуру см. табл. 1.14.

Лабораторная работа 16. Синтез олигомера марки УБФ

В трехгорловую колбу загружают согласно рецептуре (см. табл. 1.14) фенол и каустическую соду. Колбу помещают на водяную баню с температурой 40 – 45 °С, подсоединяют обратный холодильник и мешалку с гидравлическим затвором, вводят формалин и доводят температуру смеси до 50 – 60 °С. При этой температуре ведут конденсацию в течение 80 – 90 мин, а затем температуру повышают и при кипении конденсируют еще 30 мин.

Процесс конденсации заканчивают, реакционную смесь охлаждают до 20 – 40 °С, готовый олигомер сливают в емкость и проводят физикохимический анализ.

Вставить отчет о работе согласно Приложению 1.

Лабораторная работа 17. Получение модифицированного фенолоформальдегидного олигомера СФК-40

Таблица 1.15

Рецептура модифицированного фенолоформальдегидного олигомера марки СФК-40

Компоненты	моли	г
Фенол	1,06	100
Формальдегид (формалин 37 %-й раствор)	2,26	67,3
1 порция		(100)
2 порция		(60)
3 порция		(18)
Капролактамы отходы (50 %-й водный раствор)	0,35	80
Едкий натр (42 %-й раствор)		51,4
Вода		78,6

Синтез олигомеров СФК-40

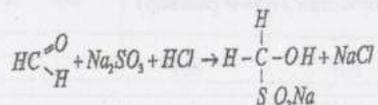
В трехгорловую колбу загружают фенол, капролактамы, воду и раствор едкого натра. Колбу со смесью помещают в баню с температурой 50 – 55 °С, подсоединяют обратный холодильник и мешалку с гидравлическим затвором. После полного растворения фенола вводят первую порцию формалина и конденсируют при температуре 60 °С в течение 15 мин, а затем вводят вторую порцию формалина. Температуру смеси повышают до 90 – 95 °С и выдерживают при этой температуре 40 мин. Затем в реакционную смесь (через обратный холодильник) вводят третью порцию формалина и ведут конденсацию при температуре 90 °С в течение 30 минут. После олигомер охлаждают до 20 – 35 °С и сливают в приемную емкость. Далее определяют технологические свойства олигомеров и соответствие ГОСТу.

Вставить отчет о работе согласно Приложению 1.

ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВЯЗУЮЩИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. АНАЛИЗ ОЛИГОМЕРОВ

Лабораторная работа 18. Определение свободного формальдегида в олигомерах



Избыток кислоты титруют 0,1 н раствором едкого натра в присутствии тимолфталеина.

Реактивы: соляная кислота, 0,1 н раствор; сульфит натрия, свежеприготовленный 15 %-й раствор; едкий натр, 0,1 н раствор; тимолфталеин, 0,12 %-й спиртовой раствор.

Ход определения: около 0,3 - 0,5 г образца взвешивают с точностью до 0,0002 г в конической колбе, приливают 50 мл дистиллированной воды, 10 мл 0,1 н раствора соляной кислоты, 20 мл 15 %-го свежеприготовленного раствора сульфита натрия. Избыток кислоты титруют 0,1 н раствором едкого натра в присутствии тимолфталеина до появления глубокой окраски. Параллельно проводят "холостой" опыт.

Расчет: содержание свободного формальдегида в олигомере в процентах (x)

$$x = \frac{0,003(V_1 - V_2)K}{g} \cdot 100 = \frac{0,3(V_1 - V_2)K}{g},$$

где V_1 - объем 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование в «холостом» опыте, мл.

V_2 - объем 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование пробы, мл;

K - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора едкого натра к точно 0,1 н;

g - навеска олигомера, г;

0,003 - количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора едкого натра, г.

По ГОСТ 14231 «Смолы карбамидоформальдегидные» массовую долю свободного формальдегида определяют приведенным ниже способом.

Реактивы: соляная кислота, 0,5 н раствора; натрия гидроокись или

калия гидроокись, 0,1 н раствор; натрий сернистоокислый (сульфит натрия) безводный или натрий сернистоокислый кристаллический; тимолфталеин, 0,1 н спиртовой раствор.

Подкисленный раствор готовят следующим образом: 20 г безводного сернистоокислого натрия или 40 г кристаллического сернистоокислого натрия, помещают в мерный стакан и при перемешивании добавляют 100 см³ 0,5 н раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают раствор около 1 часа. Приготовленный раствор стабилен в течение двух недель.

Ход определения: около 1 г образца взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и помещают в коническую колбу емкостью 250 см³.

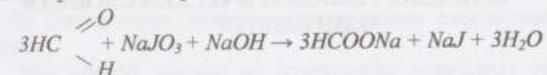
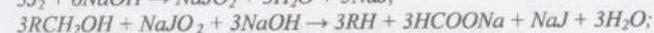
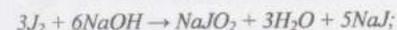
В колбу со смолой приливают 50 см³ дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения навески. Затем к содержимому колбы приливают 20 см³ подкисленного раствора сульфита натрия, примешивают и быстро титруют 0,1 н раствором гидроокиси натрия или гидроокиси калия в присутствии 5 капель тимолфталеина до появления бледно-голубой окраски.

Параллельно проводят «холостой» опыт. Расчет проводят по формуле приведенной выше.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Расхождение не должно превышать 0,1 %.

Лабораторная работа 19. Определение метилольных групп

Метилольные группы и свободный формальдегид реагирует с йодом в щелочной среде по схеме:



Избыток йода титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Таким образом определяют сумму метилольных групп и свободного формальдегида. Вычитая из нее содержание свободного формальдегида, найденное по реакции с сульфитом натрия в кислой среде, определяют содержание метилольных групп. Навеску пробы около 1,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в воде; хорошо перемешивают и раствор разбавляют до метки водой.

Помешают 10 мл приготовленного раствора в коническую колбу с притертой пробкой, прибавляют 20 мл 0,1 н раствора йода и 10 мл 0,1 н раствора едкого натра. Через 10 минут к раствору прибавляют 15 мл 1 н раствора серной кислоты и выделившийся йод титруют 0,1 н

раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, прибавляя к концу титрования 1 мл раствора крахмала. Параллельно проводят «холостой» опыт. Содержание суммы метилольных групп и формальдегида в процентах в пересчете на формальдегид вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,0015(V_1 - V_2)K \cdot 250}{10g} \cdot 100$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в «холостом» опыте, мл.

V_2 – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, мл;

g – навеска пробы, г;

K – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,1 н;

0,0015 – количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г.

Содержание метилольных групп (z) вычисляют по формуле

$$z = \frac{31(x - y)}{30} = 1,033(x - y),$$

где x – содержание суммы метилольных групп и формальдегида, %;

y – содержание формальдегида, определенное сульфитным методом, %;

30 и 31 – молекулярные массы соответственно формальдегида и метилольных групп.

2. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ

Лабораторная работа 20. Определение концентрации олигомеров

Концентрация сухого вещества в олигомерах является важной характеристикой и оказывает существенное влияние на правильное проведение технологического процесса склеивания древесных материалов и четкую работу оборудования. ГОСТ 14231 «Смолы карбамидоформальдегидные» предусматривает два способа определения концентрации олигомерного вещества. Согласно этим способам составную часть анализируемого вещества определяют в той же форме, в какой она находится во взятой пробе.

а) Определение массовой доли сухого остатка

Для проведения испытания данным методом требуется; шкаф сушильный с терморегулятором без принудительной циркуляции воздуха, обеспечивающий поддержание температуры 103 – 107 °С; стеклянные бюксы; эксикатор.

Ход работы: в сушильном шкафу устанавливают температуру 105 ± 2 °С. Бюксы перед испытанием тщательно прометают и высушивают при этой температуре до постоянной массы. Около 1 г. Испытуемого материала взвешивают в бюксе с точностью до 0,0002 г и равномерно распределяют по дну бюксы покачиванием. Открытые бюксы помещают на полку, покрытую асбестовым картоном. Термометр в сушильном шкафу должен быть установлен так, чтобы его ртутный шарик касался асбестового картона. Бюксы располагают не ближе 25 мм от стенок шкафа. Через 1 час бюксы вынимают, закрывают крышками и помещают в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием или H_2SO_4 и охлаждают 25 – 30 мин. Затем пробу охлаждают в эксикаторе, взвешивают и вновь помещают в сушильный шкаф. Повторное взвешивание проводят через каждые 30 мин до постоянной массы образца с точностью до 0,0002 г. Обычно проводят два-три параллельных опыта. Среднее арифметическое значение полученных результатов следует округлить до 0,1 % (расхождение между результатами не должно превышать 0,8 %). Расчет массовой доли сухого остатка (x) в процентах проводят по формуле

$$x = \frac{g_1}{g_2} \cdot 100 \%,$$

где g_1 – масса сухого остатка, г;

g_2 – масса навески смолы, г.

б) Определение концентрации вещества рефрактометрическим методом

Этот способ основан на определении показателя преломления испытуемых смол с помощью приборов рефрактометров следующих типов УРЛ, РПЛ-3, ИРФ-22 и др. с пределами показаний 1,3 – 1,5.

Ход определения. Определение показателя преломления проводят при температуре 20 ± 1 °С. Установку нулевой линии и проверку прибора ведут по дистиллированной воде. Показатель преломления дистиллированной воды равен 1,33. Пробу олигомера термостатируют в закрытой стеклянной колбе, так как в результате испарения воды, особенно при определении показателя преломления в горячем олигомере, получаются завышенные результаты. Анализируемую пробу (1–2 капли) наносят на измерительную призму, предварительно подняв верхнюю камеру, быстро и плотно смыкают каперы и направляют источник света на осветительную призму. Окуляр устанавливают на резкость по шкале и визирной линии сетки. Затем

перемещают окуляр с помощью рукоятки по шкале, совмещают визирную линию с границей светотени и по шкале показателей преломления определяют показатель преломления испытуемой пробы. После каждого определения олигомер удаляется с призмы и стенок камеры, которые затем промывают дистиллированной водой и насухо протирают фильтрованной бумагой.

Графическая зависимость концентрации олигомера от показателя преломления для карбаминоформальдегидных смол марок КФ-МТ, КФ-Б, КФ-Ж, КФ-БЖ представлена на рис. 2.

По данным графической зависимости, используя полученные значения показателя преломления испытуемых карбамидных смол, можно найти концентрацию карбаминоформальдегидного олигомера в испытуемой смоле.

Лабораторная работа 21. Определение вязкости

По вискозиметру ВЗ-4

Вязкость по ВЗ-4 или время истечения испытуемой жидкости определяют с помощью прибора – вискозиметра ВЗ-4. Он представляет собой цилиндр, переходящий в нижней части в конус и имеющий калиброванное сопло для истечения жидкости. Емкость вискозиметра 100 мл, диаметр сопла 4 мм. В верхней части у вискозиметра имеется желобок для слива избытка (более 10 мл) жидкости. Для проведения испытаний необходимо иметь: прибор ВЗ-4, два стеклянных стакана емкостью 150 – 200 мл; секундомер; стеклянные палочки для перемешивания; фильтровальную бумагу.

Ход определения.

Установить воронку вискозиметра на штатив и отрегулировать горизонтальность прибора. Перед началом работы термостатировать испытуемую жидкость с помощью термостата при 20 ± 1 °С. Сопло вискозиметра закрыть пальцем и поставить под него стакан. В вискозиметр налить испытуемую жидкость так, чтобы образовался выпуклый мениск над его поверхностью. Выждать 1 – 2 мин для того, чтобы пузырьки воздуха поднялись на поверхность. Избыток олигомера и образовавшиеся пузырьки воздуха удалить стеклянной палочкой, сдвигая их по верхнему краю в горизонтальном направлении. Сопло вискозиметра открыть и одновременно включить секундомер. Время свободного истечения жидкости (непрерывной струей) в секундах составляет вязкость по вискозиметру ВЗ-4. За величину условной вязкости испытуемой жидкости принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений.

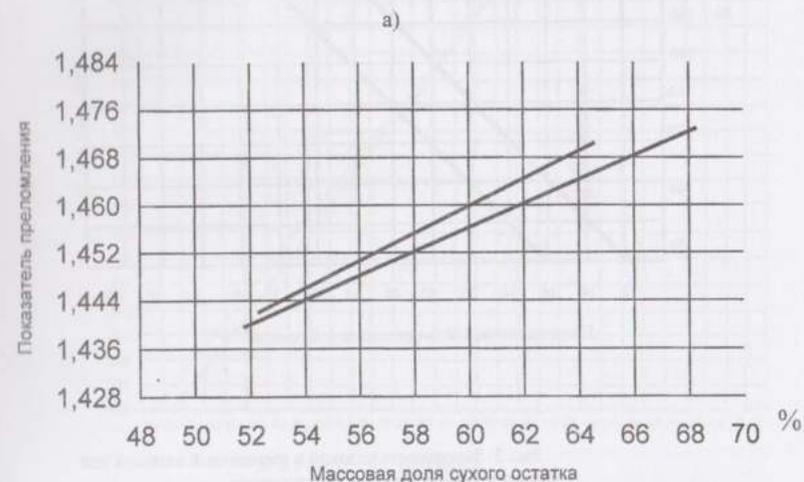
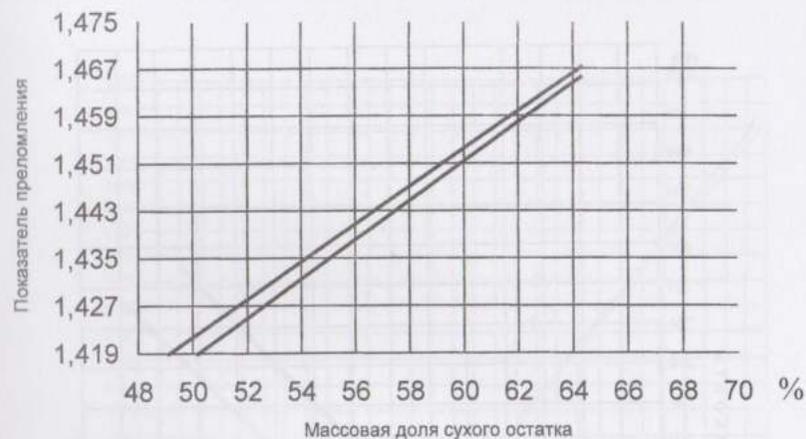


Рис. 2 Зависимость массовой доли сухого остатка олигомеров марок:
а) КФ-БЖ (1) и КФ-О (2);
б) КФ-Ж (1) и КФ-Б (2)

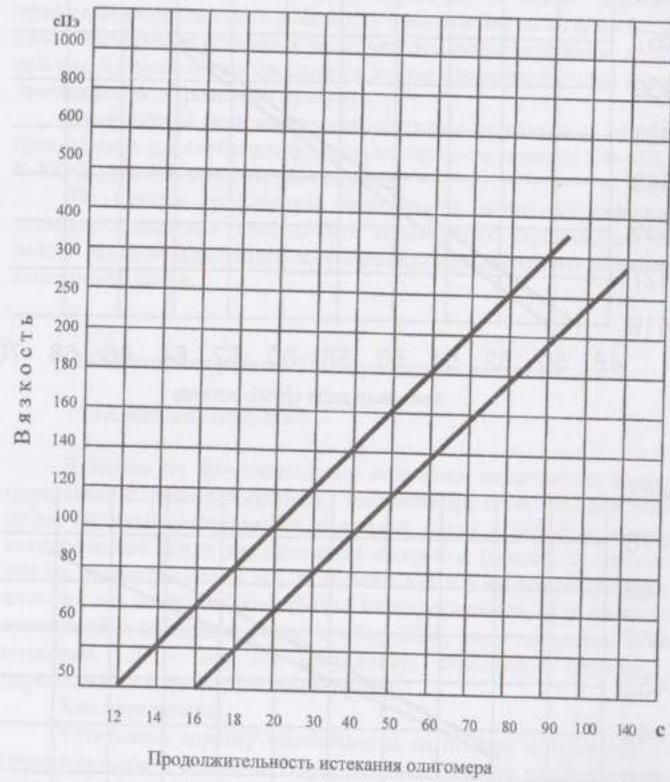


Рис. 3. Зависимость условий и абсолютной вязкости для карбамидоформальдегидных олигомеров

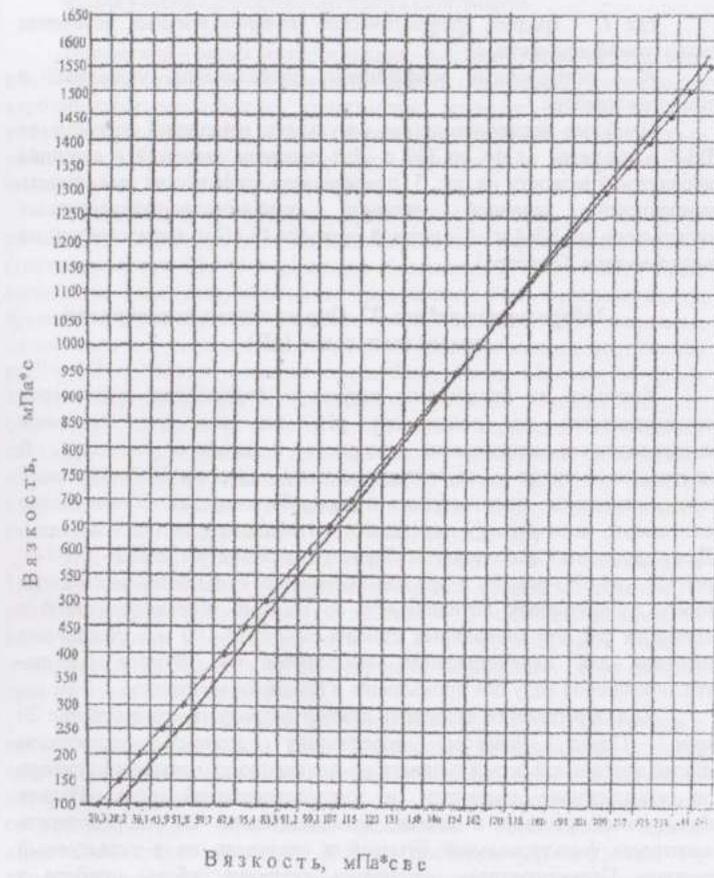


Рис.4 Калибровочная таблица перевода значений вязкости в мПа в значения вязкости в с.

Её вычисляют по формуле

$$\eta_y = \bar{t}K$$

где \bar{t} – среднее арифметическое значение времени истечения испытуемой жидкости, с;

K – поправочный коэффициент вискозиметра, указанный в паспорте прибора.

Наиболее воспроизводимые результаты измерений вязкости на ВЗ-4 в пределах от 40 до 300 с. Для перевода значений в единицы абсолютной вязкости на рис. 3 представлена графическая зависимость показателей условной вязкости карбамидоформальдегидных олигомеров по ВЗ-4 и абсолютной вязкости (в сПз), определенной на вискозиметре Хепплера.

Лабораторная работа 22. Определение концентрации водородных ионов (рН)

Контроль за процессами синтеза и переработки олигомеров осуществляется по показателю рН, так как эти процессы катализируются веществами основного и кислого характера. В настоящее время на предприятиях деревообрабатывающей промышленности, производящих и перерабатывающих синтетические олигомеры, величину рН определяют потенциометрическим методом. Для определения используют лабораторные рН-метры марок - рН-340, рН-121, рН-673, рН-262 и др. Для проведения испытаний необходимо иметь лабораторный потенциометр со шкалой, отградуированной в единицах рН; два стеклянных стакана емкостью 100 мл; стеклянные палочки для перемешивания; фильтровальную бумагу и дистиллированную воду для промывания и протирки электродов.

Ход определения: включить прибор и прогреть его в течение 20 мин. Перед началом определения промыть электроды дистиллированной водой и проверить правильность показаний прибора по стандартным растворам и дистиллированной воде. Налить испытуемый раствор в стакан, приблизительно 20 мл, протереть электроды фильтровальной бумагой и погрузить их в испытуемый раствор. Переключателем установить диапазон работы прибора в пределах 1 ÷ 14 рН.

По шкале прибора грубо определить величину рН и переключить диапазон измерений в интервал 3 рН, в который попадает предварительно найденное значение рН. По шкале 3 рН определить рН раствора с точностью до 0,1 рН. Определения повторить и за результат взять среднее значение. По окончании определения прибор выключить, электроды тщательно промыть, насухо обтереть и поместить в дистиллированную воду.

Лабораторная работа 23. Определение времени желатинизации

а) Для карбамидоформальдегидных олигомеров

Показатель – время желатинизации – косвенно характеризует скорость реакции отверждения термореактивных полимеров. Отверждение карбамидоформальдегидных олигомеров проводят в присутствии кислых катализаторов. При склеивании древесных материалов различают холодное (при нормальной температуре) и горячее (при температурах 70 ÷ 200 °С) склеивание.

1. Определение времени желатинизации при 20 °С. Этот показатель характеризует жизнеспособность карбамидных клеев (связующих) при 20 °С и позволяет рассчитать и приготовить такое количество клея (связующего), которое должно быть переработано за время, не превышающее времени желатинизации. При холодном склеивании этот показатель позволяет определить момент достижения разборной прочности клевого соединения. Таким образом, за время желатинизации при 20 °С принимают время, в течение которого олигомер с введенным в него отвердителем переходит из жидкого состояния в гелеобразное. Для проведения испытаний необходимо иметь: химические стаканы емкостью 100 мл; 20 %-й раствор хлористого аммония; стеклянные палочки для перемешивания, термостат с температурой 20 ± 1 °С; часы (секундомер).

Ход работы: в химический стакан помещают 20 г олигомера и 1 % хлористого аммония (в пересчете на сухой хлористый аммоний) и смесь тщательно перемешивают в течение 3 – 5 мин. Приготовленный клей помещают в термостат при 20 ± 1 °С, включают часы и выдерживают до момента потери текучести. За результат берут среднее трех параллельных определений.

2. Определение времени желатинизации при 100 °С. Показатель – время желатинизации при 100 °С позволяет приближенно оценить скорость отверждения карбамидоформальдегидных клеев в процессе их переработки (древесностружечные плиты, фанера, различные клеевые соединения). Для проведения испытания необходимо иметь: химический стакан емкостью 100 мл; пробирки (П1-16-150 хс. 1); хлористый аммоний 20 %-й, стеклянные палочки для перемешивания, водяную баню; секундомер.

Ход работы: в стакане взвешивают 50 г олигомера с точностью ±0,1 г. Затем в стакан добавляют 2,5 мл 20 %-го раствора хлористого аммония (1 % в расчете на сухое вещество) и смесь перемешивают в течение 5 мин. В пробирку помещают 2 г клея и опускают в кипящую воду так, чтобы уровень клея в пробирке был на 10 мм ниже уровня воды в водяной бане. Затем включают секундомер и непрерывно перемешивают клей стеклянной палочкой до начала желатинизации

при 100 °С – это время, в течение которого смола с введенным в нее отвердителем переходит из жидкого состояния в гелеобразное при температуре 100 °С.

б) Для фенолоформальдегидных олигомеров

Применяемые приборы и материалы: стальная плитка (или из другого металла) размером 160x160x20 мм, закрепленная на электронагревательном приборе мощностью 600 – 1000 Вт, термометр, автотрансформатор типа ЛАТР-1М или любой другой, секундомер, стеклянный стаканчик, пипетка на 2 мл, палочка стеклянная, экран трехсторонний из листовой стали, выступающий над поверхностью плиты не менее, чем на 155 мм.

Ход определения. Прибор для определения времени желатинизации защищают от охлаждения экраном. Электронагревательный прибор включают в электросеть через автотрансформатор и, регулируя напряжение по термометру, вставленному в боковое отверстие плиты, устанавливают необходимую для испытаний температуру. Температура плиты должна быть 150 ± 2 °С.

Около 1,5 г олигомера (1 – 1,2 мл) наносят на центральную часть плиты и включают секундомер. Затем олигомер равномерно распределяют стеклянной палочкой в пределах площади, ограниченной квадратом (50x50 мм), и непрерывно перемешивают. Когда олигомер начнет густеть, из него периодически вытягивают нити на высоту не более 2 см. При дальнейшем нагревании, олигомер теряет пластичность и нити обрываются. В этот момент секундомер останавливают. Время в секундах, прошедшее с момента нанесения олигомера на плиту до момента обрыва нитей, принимают за время желатинизации. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 5 с.

в) Для пропиточных составов

Время отверждения пропиточного состава на плитке определяют при различных температурах 100, 150, 180 °С. Время отверждения при 100 °С определяют для пленок на основе бумаг, пропитанных карбамидоформальдегидным олигомером; при 150 °С – для пленок на основе бумаг, пропитанных меламиноформальдегидным олигомером, предназначенных для ламинирования, и пленок ЛП, высушиваемых при температуре более 150 °С; при 180 °С – для пленок, предназначенных для изготовления кромочного материала МКР-2.

Лабораторная работа 24. Определение смешиваемости олигомера с водой

Смешиваемость олигомеров с водой имеет важное значение в процессах их переработки (например, приготовление связующего в производстве древесностружечных плит, доведение водорастворимых лаков до нужной концентрации при отделке различных материалов и др.).

Разбавление олигомеров водой не должно влиять в значительной мере на изменение физико-механических свойств отвержденных композиций и не должно приводить к коагуляции их.

Для проведения испытаний необходимо иметь: химические стаканы емкостью 200 мл; цилиндр на 100 мл; стеклянные палочко-мешалки.

Ход работы: в химический стакан помещают 50 мл испытуемого олигомера и постепенно при перемешивании добавляют 25 мл дистиллированной воды при 20 ± 1 °С. Смесь тщательно перемешивают, при этом в ней не должна происходить коагуляция олигомера. Подведенное испытание показывает, совмещается или не совмещается данный олигомер с водой в соотношении 2:1. Добавляют к 50 мл олигомера 100 мл дистиллированной воды. Появление помутнения показывает, что олигомер смешивается с водой в соотношении 1:2.

Лабораторная работа 25. Определение клеящей способности

а) Для карбамидоформальдегидных олигомеров

В качестве критерия оценки клеящей способности карбамидоформальдегидных олигомеров, выбран предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания образцов в воде в течение 24 ч. Для проведения испытаний необходимо иметь: стеклянный или фарфоровый стакан емкостью 1000 мл; вискозиметр ВЗ-4; хлористый аммоний; шпон лущенный березовый толщиной 1,5 мм I и II сорта; пресс гидравлический с размерами плит 300x300, испытательную универсальную машину ДИ-1.

Ход работы

В стакан помещают 100 – 150 г олигомера, добавляют 1 – 1,5 г (1 %) тонкоизмельченного хлористого аммония и тщательно перемешивают. Клей должен иметь условную вязкость по ВЗ-4 не менее 60 с. Из шпона вырезают двенадцать листов размером не менее 240x240 мм и собирают четыре трехслойных пакета. Внутренний лист шпона в пакете намазывают клеем с двух сторон, из расчета 90 – 100 г/м². Из четырех пакетов комплектуют общий пакет, помещают его в

прессе, имеющий температуру плит 125 - 130 °С и выдерживают под давлением 1,8 - 2,0 МПа в течение 5,5 мин. Из каждого трехслойного пакета вырезают по 6 образцов и помещают для вымачивания в ванну с водой при 20±2 °С на 24 ч. После вымачивания образцы протирают фильтровальной бумагой и через 10 мин испытывают по ГОСТ 9624-72. За результат принимают среднее арифметическое значение предела прочности при скалывании.

б) Для фенолоформальдегидных олигомеров

Приборы и материалы: гидравлический пресс с плитами размером не менее 240x240 мм, весы настольные циферблатные, шкаф сушильный с терморегулятором, термометры от 0 до 200 °С с ценой деления 1°, шпон березовый толщиной 1,15; 1,5 мм и влажностью 4 - 8 %.

Изготовление фанеры. На березовый шпон размером 200x200 мм и толщиной 1,5 мм (внутренний слой) наносится клей с двух сторон из расчета 110 - 125 г/м², два других листа березового шпона толщиной 1,15 мм (наружные слои) располагают сверху и снизу намазанного клеем шпона при взаимно-перпендикулярном направлении волокон. Собранные таким образом три трехслойные пакета комплектуются в общий пакет, который выдерживают в течении 10 - 20 мин до высыхания клея. Пакеты склеивают в прессах при 125±3 °С и давлении 1,8 - 2,0 МПа. Время выдержки для олигомеров марок СФЖ-3014 - 9 мин.

Проведение испытания: из каждого листа фанеры вырезают по шесть образцов размерами 200x25 мм и опускают в баню с кипящей водой. После 1 ч кипячения образцы извлекаются, осушаются фильтровальной бумагой и испытываются на разрывной машине.

Предел прочности при скалывании клеевого слоя фанеры после кипячения рассчитывается по формуле

$$\sigma_{ск} = \frac{0,1 \cdot P}{a \cdot b}, \text{ (МПа)}$$

где P - разрушающая нагрузка при скалывании, кН;

a - ширина образца, см;

b - расстояние между пропилами, см;

0,1 - коэффициент пересчета кг/см в МПа.

Приложение 1. Содержание отчета о лабораторной работе

- Наименование работы.
- Задача исследования (цель работы).
- Написать уравнение реакции поликонденсации карбамида с формальдегидом.
- Дать характеристику, отметить область применения синтезируемого олигомера
- Рецепт олигомера.
- Методика эксперимента; результаты и их анализ, указать влияние отдельных факторов на процесс получения КФО.
- Составить график изменения рН и температуры во время (в процессе) синтеза олигомера.
- Статистическая обработка экспериментальных данных.
- Выводы.

Приложение 2. Характеристика применяемого сырья, материалов в производстве олигомеров

- Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ГОСТ 2081-92. Получают синтезом аммиака с диоксидом углерода. Карбамид – бесцветное кристаллическое вещество, температура плавления 132,7 °С, хорошо растворим в воде и спиртах, нетоксичен, не горюч, невзрывоопасен.

- Формалин – 37%-й водный раствор формальдегида, ГОСТ 1625-89. Температура кипения формалина 101,0 °С, плотность 1,08 – 1,10 г/см³, показатель преломления 1,376 – 1,377.

- Формальдегид CH_2O – газ. Обладает запахом резким, токсичен, раздражающе действует на верхние дыхательные пути, слизистые оболочки носа, глаз.

- Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ГОСТ 23519-93. Он представляет собой белое кристаллическое вещество. Температура плавления – 41 °С, температура кипения – 181 °С, хорошо растворим в воде и органических растворителях, токсичен, на воздухе окисляется и приобретает красную окраску.

- Меламин $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$, ГОСТ 7579-76. Белое, кристаллическое вещество с температурой плавления 250 °С, трудно растворим в воде и этаноле, не растворим в эфире.

- Аммиак водный (25 %) NH_4OH , ГОСТ 9-77.

Применяется в производстве синтетических олигомеров в качестве катализатора и регулятора pH среды. Аммиак обладает резким запахом, вызывает сильное раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей.

- Аммоний хлористый NH_4Cl , ГОСТ 2210-73, применяется в качестве катализатора и отвердителя КФО. Внешний вид – порошок или гранулы белого цвета. Водный раствор его имеет слабокислую среду.

- Едкий натр NaOH – твердое вещество белого цвета, ГОСТ 2263-79. Он применяется как катализатор и регулятор pH среды при синтезе олигомеров. При попадании на кожу и слизистые оболочки вызывает ожоги.

- Серная кислота H_2SO_4 – ГОСТ 2184-77. Это бесцветная маслянистая жидкость. Плотность 1,84 г/см³. Применяется в качестве катализатора при синтезе олигомера и регулятора pH среды, попадая на кожу, вызывает ожоги. При приготовлении водных растворов следует помнить – надо кислоту лить в воду, а не наоборот, иначе, возможен выброс жидкости.

- Хлористый цинк ZnCl_2 – твердое вещество, бесцветное, растворимое в воде. ГОСТ 7345-78. Применяется как катализатор при синтезе КФО.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ.....	4
1. КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ (КФО). ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	11
Лабораторная работа 1. Получение карбамидоформальдегидных олигомеров марок КФ-О, КФ-Б.....	16
Лабораторная работа 2. Получение карбамидоформальдегидных олигомеров марки КФ-БЖ.....	16
Лабораторная работа 3. Получение карбамидоформальдегидных олигомеров марки КФ-Ж.....	17
Лабораторная работа 4. Получение карбамидоформальдегидного олигомера КФ-НФП.....	18
Лабораторная работа 5. Получение пропиточных карбамидоформальдегидных олигомеров.....	20
Лабораторная работа 6. Получение карбамидоформальдегидного олигомера на основе КФК.....	21
2. МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	23
Лабораторная работа 7. Получение меламиноформальдегидных олигомеров СПМФ-4.....	25
Лабораторная работа 8. Получение меламиноформальдегидных олигомеров марки СПМФ-5.....	26
Лабораторная работа 9. Получение меламиноформальдегидных олигомеров марки СПМФ-6.....	26
Лабораторная работа 10. Получение карбамидоформальдегидного олигомера марки СП-50.....	27
2. ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ (ФФО). ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	29
Лабораторная работа 11. Синтез олигомера марки СФЖ-3011.....	33
Лабораторная работа 12. Синтез олигомера марки СФЖ-3013.....	34
Лабораторная работа 13. Синтез олигомера марки СФЖ-3014.....	34
Лабораторная работа 14. Синтез олигомера марки СБС-1.....	35
Лабораторная работа 15. Синтез олигомера марки СКС-1.....	36
Лабораторная работа 16. Синтез олигомера марки УБФ.....	36
Лабораторная работа 17. Получение модифицированного фенолоформальдегидного олигомера СФК-40.....	37
ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВЯЗУЮЩИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	38
1. АНАЛИЗ ОЛИГОМЕРОВ.....	38
Лабораторная работа 18. Определение свободного формальдегида в олигомерах.....	38
Лабораторная работа 19. Определение метилольных групп.....	39

2. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ.....	40
Лабораторная работа 20. Определение концентрации олигомеров.....	40
Лабораторная работа 21. Определение вязкости.....	42
Лабораторная работа 22. Определение концентрации водородных ионов (рН).....	46
Лабораторная работа 23. Определение времени желатинизации.....	47
Лабораторная работа 24. Определение смешиваемости олигомера с водой.....	49
Лабораторная работа 25. Определение клеящей способности.....	49
Приложение 1. Содержание отчета о лабораторной работе.....	51
Приложение 2. Характеристика применяемого сырья, материалов в производстве олигомеров.....	52

Библиографический список.

1. Азаров В.И., Цветков В.Е. Полимеры в производстве древесных материалов.: Учебник для студентов спец. 260300, 260200.-М.: МГУЛ, 2003. - 236 с.
2. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке:- Лесная промышленность.:1987.

Для заметок.