

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Хімія амінопластів”

Лабораторна робота № 3

Визначення фізико-хімічних показників КФС

Затверджено на засіданні кафедри **теоретичної та прикладної хімії**

(протокол № 1 від “25” серпня 2020 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготували _____ Курта С.А., Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

1. ТЕМА: методи аналізу карбамідоформальдегідних смол.

2.МЕТА: визначити такі фізико-хімічні показники карбамідоформальдегідної смоли: зовнішній вигляд, густина, концентрація смоли (масова частка сухого залишку), повна змішуваність з водою, час желатинізації, умовна в'язкість та концентрація водневих іонів.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

- 1) карбамідоформальдегідна смола;
- 2) вода дистильована;
- 3) амоній хлорид технічний, водний розчин з масовою часткою 20 %;
- 4) склянки для зважування (бюкси) – 6 шт.;
- 5) циліндри місткістю 250 см³;
- 6) циліндри місткістю 50 см³;
- 7) хімічні склянки місткістю 100 мл;
- 8) хімічні склянки місткістю 250 мл;
- 9) піпетки;
- 10) пробірки, пробіркотримачі;
- 11) палички скляні;
- 12) фільтрувальний папір;
- 13) ексикатор з CaCl₂;
- 14) ареометри для вимірювання густин в межах 1,24-1,30 г/см³;
- 15) рефрактометр РПЛ-4.
- 16) віскозиметр ВЗ-4;
- 17) рН-метр рН-150МІ;
- 18) секундомір;
- 19) ваги аналітичні;
- 20) ваги лабораторні загального призначення 2-го класу точності;
- 21) термометр ртутний (0-100 °С);
- 22) шафа сушильна з терморегулятором;
- 23) плитка електрична;
- 24) лазні водяні (склянка В-1 – 600 ТС, заповнена не менше як на 400 см³ дистильованою водою).

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Для оцінки якості КФС проводять фізико-хімічні та механічні випробування за такими основними показниками: зовнішній вигляд, концентрація, водневий показник (рН), вміст вільного формальдегіду, в'язкість, час желатинізації, змішуваність з водою, міцність клейового з'єднання.

4.1. Зовнішній вигляд смоли

Зовнішній вигляд смоли характеризує її однорідність, колір, запах, наявність сторонніх домішок, згустків, тобто придатність її до вживання.

4.2. Концентрація

Концентрація (масова частка сухого залишку) – вміст клейких речовин в рідкій смолі, виражений у відсотках. Процес склеювання здійснюється за рахунок речовини, що склеює – полімеру, розчинник ж необхідний для зниження в'язкості смоли, полегшення нанесення і т.д.

Концентрація, поряд з іншими властивостями, впливає на здатність склеювати матеріали, швидкість затвердження і витрату смоли. Смоли низької концентрації мають меншу здатність до склеювання, меншу швидкість затвердження. Підвищення концентрації смоли веде до збільшення в'язкості, витрати клею, спричинює нерівномірність нанесення на поверхню склеювання і зниження адгезійних властивостей. Концентрація смоли регулюється співвідношенням вихідних компонентів і глибиною поліконденсації, тривалістю вакуум-сушіння.

Концентрація КФС в значній мірі обумовлюється сферою застосування. При склеюванні шпону і личкуванні деревних матеріалів шпоном концентрація клею повинна бути в межах 55-60%, для виробництва деревостружкових плит – 50-55%, при обклеюванні масивної деревини – 65-70%.

Концентрацію смоли визначають **гравіметричним** (ваговим) методом, що є еталонним, і **рефрактометричним**.

В основі **вагового** методу лежить висушування смоли до постійної маси і визначення частки сухого залишку.

Рефрактометричний метод ґрунтується на вимірюванні **рефракції** речовин, за яким роблять висновки про природу речовини і вміст в розчинах. **Рефракція** – це явище заломлення світла на межі розділу двох середовищ, які різняться оптичною густиною. Кількісно рефракцію оцінюють за кутом заломлення чи показником заломлення, тому щоб визначити рефракцію речовини, треба виміряти її **показник заломлення** за допомогою рефрактометрів типу Аббе або Пульфріха. Показник заломлення (коефіцієнт рефракції) є **сталюю** величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою.

Показник заломлення належить до числа небагатьох констант, які можна виміряти з дуже високою точністю і малою затратою часу, володіючи тільки невеликою кількістю речовини. Рефрактометри дозволяють визначити показник заломлення з точністю до 0,01%, і для цього потрібно всього 0,05-0,5 г речовини, а вся процедура вимірів зводиться до відрахунку за шкалою.

Знаючи показник заломлення смоли і використовуючи табличні дані, можна визначити концентрацію КФС.

У даній лабораторній роботі для вимірювання показника заломлення використовують рефрактометр лабораторний РПЛ-4 типу Аббе. Робота рефрактометра ґрунтується на принципі граничного заломлення променя при проходженні через призму і досліджуваній розчин. Рефрактометр призначений для вимірювання показників заломлення n рідких і твердих (прозоре скло, кристали, полімери) речовин, для кількісного аналізу різних розчинів і рідких сумішей. Рефрактометр може використовуватись для визначення масової частки сухих речовин в різних розчинах, які містять сахарозу. Рефрактометр використовується для контролю технологічних процесів на підприємствах харчової, фармацевтичної, хімічної і інших галузей промисловості, а також для контролю якості харчових продуктів.

4.3. Змішуваність смоли з водою

Змішуваність смол з водою також залежить від їх хімічної природи і структури, тому відрізняється для різних марок смол.

У циліндр об'ємом 50 см^3 наливають 10 см^3 смоли і порціями по 10 см^3 додають дистильовану воду з температурою 20°C . Після додавання кожної порції води вміст циліндра струшують і стежать, чи випадають пластівчасті частинки, чи відбувається коагуляція смоли, а також чи спостерігається розшарування смоли впродовж 5 хв.

Під **коагуляцією** розуміють утворення в суміші сирнистого осаду, що прилипає до стінок циліндра і погано змивається холодною водою.

Відзначають співвідношення за об'ємом "смола : вода", при якому починається коагуляція, утворення пластівців або розшарування смоли.

4.4. Густина смоли.

Густина характеризує ідентичність, чистоту і концентрацію речовини. Експериментально густину олігомеру визначають денсиметром (ареометром).

Денсиметр (ареометр) являє собою циліндричну посудину змінного діаметру, нижня частина якого заповнена свинцевим дробом. На верхній частині ареометра нанесена шкала з поділками, що позначають густину рідин, в які занурюють ареометр. Для підвищення точності вимірювання виготовляють набір ареометрів, шкали яких охоплюють певний діапазон густин. Вимірювання густини слід проводити при 20°C , так як денсиметри відградуєвані при даній температурі. Метод ґрунтується на законі Архімеда.

4.5. Час желатинізації смоли.

Желатинізація – це процес перетворення рідких смол (олігомерів) спочатку в желатиноподібну, а потім у тверду, неплавку і нерозчинну речовину. В ході желатинізації протікає хімічна реакція зшивання (з'єднання) молекул олігомерів і формується тривимірна сітчаста структура полімеру. У міру

протікання желатинізації зростає в'язкість смол, втрачається їх текучість і в кінцевому підсумку утворюється твердий зшитий полімер.

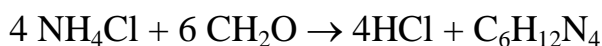
Час желатинізації характеризує період, протягом якого приготовлений клей переходить з рідкого стану в твердий. Час желатинізації є важливим показником з позиції можливого збільшення продуктивності склеювального обладнання. Час затвердження залежить від рН смоли, її концентрації і в'язкості, від глибини реакції поліконденсації.

Желатинізацію смол зазвичай визначають при підвищеній і при кімнатній температурах.

В якості затверджувача при гарячому склеюванні найбільше використовується амоній хлорид NH_4Cl , який взаємодіє з вільним формальдегідом, що знаходяться в КФС в більшій або меншій кількості за наведеними схемами з утворенням метиламіну хлориду і мурашиної кислоти:



та хлористого водню:



При досягненні кислотності середовища рН 2,5-4,0 відбувається желатинізація клею, а потім швидкий перехід в твердий стан.

Затверджувачами КФС при холодному склеюванні є органічні кислоти (щавлева, молочна, лимонна).

Час желатинізації смоли можна збільшити підвищенням рН клею, зменшенням кількості та виду затверджувача, а також введенням стабілізатора (аміачної води, уротропіну та ін.). Час желатинізації залежить від хімічної природи і структури смол, тому відрізняється для різних марок смол.

4.6. Умовна в'язкість смоли.

В'язкість (внутрішнє тертя) характеризує властивість рідини чинити опір при переміщенні її шарів відносно один одного і залежить від зчеплення між молекулами. Виникаюча при цьому гальмуюча сила називаються силою внутрішнього тертя і визначається за законом Ньютона:

$$F = -\eta \cdot s \frac{dv}{dl}$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя або просто абсолютна в'язкість;

s – площа зіткнення двох шарів рідини, на яку діє сила, м^2 ;

– градієнт швидкості, який припадає на одиницю відстані між двома шарами рідини, $1/\text{с}$.

Динамічна в'язкість вимірюється силою, яку відчуває одиниця поверхні з боку іншого шару, при відстані між ними рівній одиниці довжини і взаємно переміщуваних відносно один одного зі швидкістю, що дорівнює одиниці. В системі СГС за одиницю динамічної в'язкості приймають 1 пуаз (Π) = $1 \text{ г/ см}\cdot\text{с}$.

В'язкість води при 20,5 ° С дорівнює 0,01 П, що становить 1 сантипуаз. В системі СІ одиниця в'язкості – паскаль-секунда (Па·с), 1 Па·с = 10 П.

У гідродинаміці крім динамічної в'язкості користуються поняттям кінематичної в'язкості (ν), яка представляє собою відношення динамічної в'язкості рідини (η) до її густини (ρ):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

У метричній системі за одиницю кінематичної в'язкості прийнятий 1 Стокс (Ст) = 10^{-4} м²/с. Динамічна та кінематична в'язкості, вимірювані в наведених вище одиницях, відносяться до так званої "абсолютної в'язкості".

Для практичних цілей – при виготовленні та застосуванні карбамідоформальдегідних смол, лакофарбних матеріалів, клеїв та інших рідин – звичайно користуються показником умовної в'язкості, вимірюваної в умовних або відносних одиницях.

Умовною в'язкістю називають час витікання в секундах певного об'єму рідини через каліброване сопло віскозиметра при температурі 20°С. Всі прилади для визначення абсолютної та умовної в'язкості називаються віскозиметрами.

В'язкість залежить від рН, температури і глибини реакції поліконденсації, від концентрації сухих речовин, умов зберігання КФС і нормується в залежності від області застосування. З підвищенням в'язкості збільшується товщина клейових швів, а, отже, зростають усадочні напруги – знижується міцність клейового з'єднання.

Смоли зниженої в'язкості надмірно вбираються в деревину, що знижує кількість клею, що безпосередньо бере участь у склеюванні. Розрахована кількість смоли виявляється недостатньою для утворення суцільного клейового шва, в результаті чого відбувається непроклеювання. У виробництві фанери і при облицюванні застосовуються високов'язкі клеї, у виробництві деревостружкових плит – клеї зі зниженою в'язкістю.

В'язкість зменшується зі збільшенням температури. Тому всі вимірювання в'язкості слід проводити при постійній температурі (20±1)° С. Регулювати в'язкість готових смол можна введенням додаткової кількості розчинника, наповнювача або нагріванням.

4.7. Концентрація іонів водню

Будь-які рідини, в тому числа і смоли, мають одну з 3-х реакцій: кислу, лужну або нейтральну. Реакція середовища визначається її водневим показником. Водневим показником називається величина, що характеризує концентрацію вільних водневих іонів і чисельно дорівнює негативному десятковому логарифму цієї концентрації (в моль/л):

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}}$$

де рН – водневий показник; C_H – концентрація в рідині вільних іонів водню.

Відповідно, $[H^+]$ можна виразити через рН:

$$[H^+] = 10^{-pH}.$$

При 22°C у нейтральному середовищі рН=7, в кислому – рН<7, а в лужному рН>7.

У готових КФС величина рН близька до нейтральної і знаходиться в межах від 6 до 9. Від її величини залежить швидкість і глибина реакції поліконденсації. При рН = 3-4 реакція поліконденсації протікає так бурхливо, що з'являється небезпека переходу смоли в твердий стан прямо в реакторі, а також скорочується час желатинізації, термін зберігання і підвищується в'язкість. У процесі поліконденсації смоли задану величину рН регулюють відповідним дозуванням затверджувача (каталізатора) або стабілізатора на заключному етапі синтезу. У процесі зберігання ця величина не залишається постійною, а повільно зсувається в кислу сторону. Тому необхідно контролювати рН в процесі зберігання КФС.

Водневий показник визначають:

- потенціометричним методом за допомогою лабораторних рН-метрів;
- колориметричним методом із застосуванням універсальних індикаторів, універсального індикаторного паперу з кольоровою шкалою.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Визначення зовнішнього вигляду смоли.

Зовнішній вигляд смоли визначають візуальним переглядом досліджуваної проби в прохідному світлі. В пробірку наливають 10-15 мл КФС при температурі $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$. Якщо смола однорідна за кольором та консистенцією, не має згустків, грудочок і сторонніх включень, то слід вважати, що за зовнішнім виглядом вона відповідає нормативним вимогам.

5.2. Визначення вмісту сухого залишку в рідкій смолі.

5.2.1. Визначення концентрації смоли ваговим методом.

При визначенні концентрації смоли гравітаційним (ваговим) методом склянку (бюкс) з кришкою, попередньо вимиту і висушену при $(105 \pm 2)^\circ \text{C}$ до постійної маси, зважують з точністю до 0,0002 г. В склянку типу СН 60/14 вносять $(2,000 \pm 0,100)$ г смоли, в склянку типу СН 45/13 – $(1,500 \pm 0,100)$ г смоли, в склянку типу СН 34/12 – $(1,000 \pm 0,100)$ г смоли, яку розгойдуванням розподіляють рівномірним шаром по дну склянки, закривають кришкою і зважують з тією ж точністю. Потім кришку знімають і разом з склянкою

ставлять в сушильну шафу, нагріту до $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$. Кількість склянок, які ставлять в шафу, не повинна перевищувати восьми, а час завантаження їх в шафу – перевищувати 1 хв. Час витримки в сушильній шафі – $(2 \pm 0,1)$ год, рахуючи з моменту закриття шафи.

Потім склянку з висушеною смолою закривають кришкою і поміщають в ексікатор з прожареним хлористим кальцієм для охолодження до кімнатної температури (10-15) хв. Після чого бюкси зважують з точністю до 0,0002 г. Зазвичай проводять 3 паралельних досліди. Розбіжність між результатами не повинно перевищувати 0,8%.

Обробка результатів

Масову частку сухого залишку (X) в % вираховують за формулою:

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

де: m – маса склянки з кришкою і наважкою смоли після сушіння, г;

m_1 – маса сухої склянки з кришкою, г;

m_2 – маса склянки з кришкою і наважкою смоли до сушіння, г.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів трьох паралельних визначень, різниця між якими не повинна перевищувати 0,8 %, і записують з точністю до цілого числа.

5.2.2. Визначення концентрації смоли рефрактометричним методом.

Для прискореного визначення концентрації смол застосовується рефрактометричний метод. Пробу олігомеру термостатують в закритій скляній колбі для запобігання випаровуванню води, що призводить до завищення результатів (особливо при визначенні показника гарячої проби). Паличкою наносять одну-дві краплі досліджуваної смоли на вимірювальну призму, щільно закривають верхню камеру і визначають показник заломлення смоли. Речовина повинна повністю заповнити проміжок між освітлюваною і вимірювальною призмами.

Середнє арифметичне значень 3 вимірів є кінцевим результатом вимірів.

За відповідною таблицею знаходять значення концентрації випробуваної смоли, відповідне отриманому показнику заломлення.

Закінчивши вимірювання, поверхні призм ретельно промивають водою і протирають насухо.

5.3. Визначення змішаності смоли з водою.

В циліндр наливають 10 см³ смоли і поступово, перемішуючи, додають 10 см³ дистильованої води (температура $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$). Суміш струшують, при цьому в ній не повинен утворюватися осад, не повинна проходити коагуляція смоли і впродовж 5 хв не повинно спостерігатися розшарування.

5.4. Визначення густини смоли.

В чистий циліндр (з внутрішнім діаметром не менше 5 см, наприклад, на 250 мл) наливають олігомер приблизно на $\frac{1}{2}$ – $\frac{2}{3}$ об'єму циліндра. Повільно, намагаючись не зачепити стінки циліндра, в олігомер опускають сухий і чистий ареометр, притримуючи його за верхній кінець. Очікують 2-3 хвилини, щоб ареометр прийшов в рівновагу; при цьому необхідно, щоб він не торкався дна і стінок циліндра. Відлік значення густини олігомеру знімають з поділки шкали на денсиметрі, навпроти якого встановиться верхній меніск аналізованого олігомеру. Якщо ареометр тоне або спливає на поверхню випробуваної рідини, то потрібно використовувати інші ареометри набору відповідно з більшим і меншим діапазоном густин.

За остаточне значення густини олігомеру приймається середнє арифметичне значення двох паралельних визначень.

5.5. Визначення часу желатинізації КФС.

5.5.1. Приготування клейового розчину КФС.

В склянці зважують 50,0 г смоли з похибкою не більше 0,1 г. Смола повинна мати температуру (20 ± 1) °С. Потім в склянку піпеткою додають 2,5 см³ водного розчину хлориду амонію з концентрацією 20 % (1,0 % від маси смоли у перерахунку на сухий амоній хлорид), і після старанного перемішування паличкою впродовж 5 хв отримують клейовий розчин. Хлорид амонію відіграє роль затверджувача в приготованому клейовому розчині.

5.5.2. Визначення часу желатинізації КФС при 100 °С.

В пробірці зважують 2,00 г приготованого клейового розчину і опускають її в киплячу водяну лазню з допомогою тримача пробірок так, щоб рівень клейового розчину в пробірці був на 10-20 мм нижче рівня води у водяній лазні. Включають секундомір. Клейовий розчин безперервно енергійно перемішують склянкою паличкою. У момент переходу клею в желатиноподібний стан вимикають секундомір.

За час желатинізації приймають час у секундах з моменту занурення пробірки в киплячу воду до моменту втрати текучості клейового розчину.

За результат вимірів приймають середнє арифметичне значення двох паралельних вимірів, розходження між якими не повинно перевищувати 2 с.

5.5.3. Визначення часу желатинізації при (20 ± 1) °С.

Решту приготованого клейового розчину, періодично помішуючи, витримують при (20 ± 1) °С до початку желатинізації. Якщо температура навколишнього середовища вище або нижче вказаної, то аналіз потрібно проводити у водному термостаті. При цьому рівень клейового розчину в склянці повинен бути на 10-20 мм нижче рівня води в термостаті.

За час желатинізації приймають час в годинах від моменту введення хлориду амонію в смолу до моменту втрати текучості клейового розчину.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, розходження між якими не повинно перевищувати 10 хв.

5.6. Визначення умовної в'язкості КФС.

В'язкість визначається за методикою ГОСТ 8420-74. У даній роботі умовну в'язкість смол визначають за допомогою віскозиметра ВЗ-4, що має об'єм резервуара 100 см³ і діаметр сопла 4 мм. Перед кожним визначенням умовної в'язкості резервуар віскозиметра промивають розчинником і висушують.

Випробуваний матеріал ретельно перемішується, при цьому слід уникати утворення в смолі пухирців повітря. Смола повинна бути однорідною. Вимірювання проводяться при температурі повітря (20±2)° С. Віскозиметр і досліджуваний матеріал перед випробуванням повинні мати температуру близько (20±0,5) ° С. Сопло віскозиметра повинно бути ретельно очищене від залишків раніше випробовуваних рідин.

Досліджувані смоли перед виміром відстоюють впродовж 5-10 хв для виходу з них пухирців повітря.

Віскозиметр ВЗ-4 встановлюють горизонтально за допомогою гвинтів штатива. Під сопло віскозиметра ставлять посудину ємністю не менше 110 см³. Отвір сопла закривають знизу пальцем, а смолу наливають з надлишком, щоб утворився опуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Для запобігання утворення пухирців повітря КФС наливають повільно. Надлишок смоли і бульбашки видаляють рухом скляної палички по горизонталі, щоб не утворилося повітряного прошарку.

Відкривають отвір сопла і одночасно з появою смоли з сопла пускають секундомір. У момент першого переривання струменя смоли секундомір зупиняють і відраховують час витікання.

Час, який пішов на витікання рідини з віскозиметра є умовною в'язкістю цієї рідини. За величину умовної в'язкості η (у секундах) приймають середнє арифметичне значення трьох паралельних визначень. При цьому після кожного виміру промивають отвір віскозиметра водою і протирають насухо м'якою тканиною.

5.7. Визначення рН смоли.

1. Для вимірювань рН в розчинах за допомогою шкали рН приладу, попередньо необхідно перевірити правильність настроювання приладу – провести градуювання приладу. **Градування** – це сукупність операцій з

доведенням похибки вимірювань рН-метра до нормованих значень. Градування приладу проводиться періодично за допомогою буферних розчинів.

2. Налити до склянки смоли і виміряти значення рН в смолі. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна!

3. По закінченні роботи вимкнути прилад. Вимкнути його з мережі, промити електроди і залишити їх у склянці з дистильованою водою.

Контрольні запитання

1. Показники, що характеризують якість карбамідоформальдегідної смоли.
2. Концентрація смоли і вплив концентрації на якість склеювання. Методи визначення концентрації.
3. Назвіть переваги рефрактометричного методу вимірювання концентрації.
4. Суть методу визначення змішуваності смоли з водою. Поясніть явище коагуляції смоли.
5. Прилади для визначення густини КФО. Температура визначення густини.
6. Типи затверджувачів для карбамідоформальдегідних смол.
7. Визначення поняття “час желатинізації” клею. Методи визначення часу желатинізації.
8. Види в'язкості.
9. Визначення поняття “умовна в'язкість” смоли.
10. Методи визначення рН смоли.

Література:

1. Азаров В.И., Гришин С.П., Цветков В.Е. Методические указания к лабораторным работам по технологии синтетических смол и клеев. – М.:МЛТИ, 1978. – 31 с.
2. Вирпша З., Бжезинский Л. Аминопласты. – М.: Химия, 1973. – 343 с.
3. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 22 с.
4. ГОСТ 9620-94 (СТ СЭВ 2376 – 80). Древесина слоистая клееная. Отбор образцов. Общие требования при испытании. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 4 с.
5. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 224 с.