

обм 6
А-61
МИНИСТЕРСТВО БЫТОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ НАСЕЛЕНИЯ РСФСР.

МОСКОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи

Л.И. БОЛЬШАКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПРОДОЛ-
ЖИТЕЛЬНОСТЬ СКЛЕИВАНИЯ КАРБАМИДНЫМИ КЛЕЯМИ.

Специальность 05 349

Технология специальных производств

(применение полимеров в быту)

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук.

Москва, 1971 г.

МИНИСТЕРСТВО БЫТОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ НАСЕЛЕНИЯ РСФСР.

МОСКОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи

Л.И. БОЛЬШАКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПРОДОЛ-
ЖИТЕЛЬНОСТЬ СКЛЕИВАНИЯ КАРБАМИДНЫМИ КЛЕЯМИ.

Специальность 05 349

Технология специальных производств
(применение полимеров в быту)

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук.

Москва, 1971 г.



В В Е Д Е Н И Е

В настоящее время химизация народного хозяйства получила грандиозный размах. Как следует из материалов XXIV съезда КПСС, партия и правительство и впредь будут уделять большое внимание развитию различных отраслей химической индустрии. Нарращивание масштабов производства синтетических полимеров и материалов из них стоит на особом месте в перспективном плане развития народного хозяйства СССР на 1971 - 1975 г.г.

Области использования синтетических полимерных материалов неограничены. По праву они заняли ведущее место в качестве клеевых средств. Сочетание различных важных свойств полимеров позволило получать на базе этих материалов клеи самого широкого применения.

Наряду с другими полимерными материалами широкое применение получили карбамидные смолы и клеевые композиции на их основе. Основными преимуществами этих смол и клеев являются достаточно высокая адгезия к различным материалам, простота синтеза, недефицитность исходных продуктов и т.д.

Изучению синтеза и методам использования карбамидных смол уделено внимание многих авторов. В результате этих исследований установлены основные закономерности получения, технологии переработки и применения этих смол. Но многие вопросы еще не решены. Так, например, поведение карбамидных смол на стадии их хранения, процессы, идущие в клеевых композициях в начальный период после их приготовления, динамика нарастания вязкости в клеевых растворах, кинетика роста прочности клеевого шва, охарактеризованы в литературе еще не в полной мере. Исследования перечисленных во-

просов и посвящена данная работа. Автор стремился при работе над выбранной темой найти такое решение, чтобы результаты исследования были полезны для производства.

Поскольку изучению карбамидных клеев уделялось внимание многих исследователей, в мировой литературе к настоящему времени накопился значительный экспериментальный материал. Это позволило при решении поставленной задачи использовать и обобщить опыты и выводы других авторов, в некоторой степени ограничить эксперименты.

В основе исследования был использован кинетический метод наблюдения процессов, развивающихся в мочевино-формальдегидных смолах при хранении, в клеевых растворах после их приготовления и в клеевом шве при склеивании деталей. К тому же кинетический метод позволил, используя выводы других авторов, предложить схему расчетного определения наиболее важных параметров процесса отверждения.

Диссертационная работа включает в себя три главы, первая из которых является обзором литературы, вторая — теоретическим обоснованием исследования и третья — экспериментальная часть. В последней части вначале изложена методика исследования, а далее приводятся результаты и обработка опытных данных с их анализом и обобщением.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

В обзоре литературы приводятся особенности синтеза и показано строение мочевино-формальдегидных смол. Отмечается, что наиболее признанной является теория, рассматривающая механизм

смолообразования, как процесс, в основе которого лежат реакции поликонденсации образовавшихся на начальной стадии кристаллических продуктов: моно- и диметилмочевин.

Под влиянием специальных отверждающих средств и повышенной температуры мочевино-формальдегидные смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Переход карбамидных смол в отвержденное, необратимое состояние является результатом протекания между цепями молекул олигомера химического взаимодействия, сопровождающегося образованием поперечных связей. В настоящее время отечественная промышленность выпускает значительное число различных марок карбамидных смол, наиболее известными из которых являются МФ, МФ-17, М-60, М-70, УКС, М-19-62 и др. Катализаторами отверждения мочевино-формальдегидных смол наиболее часто используются при холодном склеивании органические кислоты (щавелевая, молочная, лимонная) и хлористый аммоний при горячем склеивании.

Процесс отверждения мочевино-формальдегидных смол весьма сложен и в полной мере еще не изучен. Однако, накопленный в литературе экспериментальный материал позволяет выявить некоторые закономерности этого процесса. При хранении смолы подвергаются значительным физико-химическим изменениям. Под влиянием замедленно протекающих окислительных процессов, продолжающейся поликонденсации и ряда физических явлений межмолекулярного взаимодействия, вязкость смол возрастает и тем значительно, чем дольше они хранятся. Период времени, в течение которого смола пригодна для использования, характеризует ее жизнеспособность на стадии хранения. Развивающиеся процессы пространственного структурирования легко обнаруживаются по нарастанию вязкости.

Особое внимание в литературном обзоре уделяется анализу сведений о приготовлении, свойствах и поведении клеевых растворов. Это обусловлено тем, что стадия приготовления клеев является наиболее ответственной при практическом использовании карбамидных смол.

На жизнеспособность клеевых растворов оказывают влияние ряд факторов. Одним из определяющих факторов является температура, жизнеспособность карбамидных клеев при низких температурах может быть значительной. Вторым важным фактором является количество введенного отвердителя. Увеличение дозы его (до определенных пределов) резко уменьшает срок жизнеспособности клея. Кроме того, на гелеобразование карбамидных клеев сказывается концентрация растворителя.

Приведенные в обзоре данные показывают, что в ряде случаев мнение разных исследователей о роли отдельных факторов несколько различаются. Неизвестны также рекомендации по регулированию длительности хранения смол и жизнеспособности карбамидных клеев с учетом всех факторов, влияющих на этот процесс. Именно поэтому можно сделать вывод, что дальнейшее проведение исследований в этой области будут оправданы и позволят более глубоко рассмотреть начальную стадию структурирования смол и клеев.

Весьма важной характеристикой клеевого раствора является скорость нарастания прочности клеевого соединения. Рассматривая природу сил, обуславливающую высокую адгезию клеевых пленок к поверхности различных материалов, в литературном обзоре приводятся данные о различных гипотезах адгезионных сил. Здесь отмечается, что для различных случаев приходится делать пред-

почтение разным гипотезам, так как единой теории по этим вопросам пока не разработано. Одновременно уделяется внимание роли межмолекулярных сил, которые, как известно, определенным образом влияют на прочность клеевого соединения.

По данным ряда авторов следует, что при склеивании термоактивными клеями и, в частности, карбамидными, наблюдается нарастание прочностной характеристики клеевого шва и соответственно клеевого соединения. Однако объяснений такому явлению в литературе не дано. Понимание же этого процесса представляет определенное практическое значение и позволило бы сознательно регулировать начальную стадию склеивания. Поэтому автор считает необходимым в настоящей работе более детально коснуться этого вопроса.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Получение карбамидных смол основано на реакции ступенчатой поликонденсации мочевины и формальдегида. С дальнейшим развитием процесса образуются более сложные продукты реакции. На стадии получения олигомера образуются производные, то-есть вторичные функциональные группы ($-CH_2OH$), за счет которых наряду с образованием макромолекул начинает развиваться реакция пространственной сшивки. Структурирование осуществляется взаимодействием метилольных ($-CH_2OH$) групп с водородом амина ($-NH_2$) и имино ($-NH$) групп, а также и с метилольными группами соседних макромолекул с образованием метиленовых ($-CH_2-$) и метилэфирных ($-CH_2-O-CH_2-$) связей. Таким образом, особенностью реакции поликонденсации является уменьшение числа названных выше функциональных групп и соответственно увеличение молекулярного

веса продуктов реакции. Этот процесс развивается вплоть до гелеобразования, и далее в твердой фазе.

Обычно процесс структурирования мочевино-формальдегидных смол фиксируется по убыли метилольных групп. Анализируя этот процесс, можно отметить, что схема изменения концентрации метилольных групп характеризуется следующими особенностями:

синтез		хранение	отверждение	
C_0	C_1	X_1	до геля $C_2 = C_{гел.}$	после геля $C_{кон.}$
			X_2	X_3

где: C_0 — концентрация метилольных групп в карбамидной смоле после синтеза;

C_1 — концентрация метилольных групп после хранения смолы;

$C_2 = C_{гел.}$ — концентрация метилольных групп в смоле после гелеобразования;

$C_{кон.}$ — концентрация метилольных групп в смоле, отвержденной до заданного предела превращения;

X_1 — количество прореагировавших метилольных групп на стадии хранения;

X_2 — количество метилольных групп, прореагировавших при отверждении до образования геля;

X_3 — количество метилольных групп, вступивших в реакцию после точки геля до заданного предела отверждения.

Так как клеевые карбамидные смолы синтезируются в расчете на полное химическое взаимодействие реакционных центров — групп, есть основание полагать, что уравнение скорости реакции структурирования смол как на стадии хранения, так и на начальной стадии отверждения будет соответствовать второму порядку:

$$V = \frac{dC}{dt} = -K \cdot C^2 \quad (I),$$

где: $\frac{dC}{dt}$ — скорость реакции структурирования, равная убыли концентрации метилольных групп в единицу времени;

K — константа скорости структурирования, зависящая от природы полимера, pH раствора смолы и условий отверждения.

Интегрирование уравнения (I) позволяет получить кинетическое соотношение длительности хранения $\tau_{кон.кр.}$ с константой скорости и концентрацией метилольных групп:

$$\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC}{C^2} = -K \int_0^{\tau_{кон.кр.}} dt$$

$$\tau_{кон.кр.} = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{K} \cdot \frac{X_1}{C_1(C_0 - X_1)} \quad (2)$$

Стадии хранения клеевых мочевино-формальдегидных смол характерны некоторые особенности. При хранении смол значительную роль играет температура. Анализ работы производителей, использующих карбамидные смолы в качестве клеев, показывает, что операции разбавления смолы растворителем (вода) или повышение pH с целью увеличения продолжительности хранения не находят широкого практического применения. Это в значительной мере упрощает разработку рекомендаций по повышению жизнеспособности смол на стадии хранения, так как определяющим фактором следует считать только температуру. Поэтому метод расчета длительности хранения, для заведомо заданных условий, значительно упрощается.

На наш взгляд, наиболее важным показателем свойств является вязкость растворов смол. Именно этим показателем чаще всего характеризуются смолы в условиях производства. Поэтому, наиболее целесообразно предусмотреть для анализа поведения

смола применение вискозиметрического метода испытаний. Такой вывод подтверждается тем, что в условиях производства применять химические или другие методы испытаний было бы слишком сложно и практически неоправдано. Данные вискозиметрических испытаний позволят подтвердить соответственные уравнения скорости структурирования (I).

Для практического использования карбамидных смол в качестве клеев необходимо вводить в них отверждающие агенты, которые снижают величину pH рабочих растворов. С введением определенной дозы отверждающего агента в клеевом растворе начинает заметно развиваться процесс структурирования. Как упомянуто, на этом этапе скорость реакции структурирования предопределяется многими факторами. Большое значение имеет количество отвердителя, температура, количество растворителя.

Исследование процесса структурирования нужно проводить кинетическим методом. Это дает возможность проследить за процессом отверждения клея от момента введения отвердителя до начала гелеобразования. Можно считать, что механизм структурирования, как на стадии хранения, так и на стадии отверждения остается одинаковым. Поэтому используя вышеприведенную схему, можно представить кинетическое соотношение для реакции отверждения карбамидного клея на начальной стадии в следующем виде:

$$C_{гел.} = \frac{1}{K'} \cdot \frac{x_2}{C_1 - x_2} \quad (3)$$

где: K' — константа скорости начальной стадии отверждения, зависящая от марки карбамидной смолы, ее pH , природы и количества отвердителя, температуры, количества растворителя.

В данной работе особое внимание уделено изучению влияния температуры на процесс отверждения карбамидных смол и клеев. В настоящее время наиболее признанным является изучение роли температуры на химические процессы согласно температурной зависимости Аррениуса. Нами допускается, что температурная зависимость как на стадии хранения смол, так и на начальной стадии структурирования тоже подчиняется закону Аррениуса.

Исходя из выводов предыдущих работ по изучению количественной роли отвердителя на скорость отверждения карбамидных клеев, автор показывает, что на начальной стадии отверждения эта зависимость будет иметь следующее выражение:

$$K = A \cdot N^2 + B \quad (4)$$

где: N — количество отвердителя в процентах к навеске смолы;

n — показатель степени, равный для хлористого аммония 0,5. Для щавелевой кислоты значения n для различных марок и партий смол будет иметь разное значение, определяемые экспериментально;

A, B — численные коэффициенты, зависящие от марки смолы и других факторов (температура, количество растворителя и т.д.).

На начальной стадии отверждения будет также сказываться и влияние количества растворителя в клеевом растворе. И в данном случае, учитывая работы последних лет, можно с уверенностью сказать, что эта зависимость будет иметь вид:

$$K = A' \cdot Z + B' \quad (5)$$

где: Z — содержание полимера в клеевом растворе, в %;

A', B' — численные коэффициенты, величины которых зависят от марки смолы и других факторов (температура, природа и количество отвердителя и т.д.)

Поскольку вискозиметрические экспериментальные сведения дают возможность представить кинетику структурирования карбамидных смол, в работе показаны соотношения по закономерности изменения вязкости смол при хранении и приготовленных на их основе клеев. При постоянных условиях отверждения имеет место взаимосвязь константы скорости, времени отверждения и вязкости смолы или клея. Это позволяет обосновать расчетное определение вязкости в процессе хранения карбамидных смол и приготовляемых клеевых растворов.

Наблюдение за экспериментальными данными других авторов позволило обнаружить, что заметное нарастание вязкости начинает проявляться не сразу после введения отверждающего агента, а лишь спустя некоторое время. Надо полагать, что первом этапе происходит взаимодействие молекул олигомера и образование более крупных молекул как цепного, так и разветвленного строения. На этом этапе вязкость клеевого раствора меняется незначительно. Лишь с образованием макромолекул с большими разветвлениями приводит к значительному увеличению вязкости. К тому же следует учесть, как показано другими исследователями, что механизм образования химических связей между молекулами олигомера сложен и состоит из двух фаз. Исходя из этого, допуская некоторые упрощения, можно показать, что время гелеобразования состоит из двух периодов: периода "индукции" и резким увеличением вязкости:

$$\tau_{гел.} = \tau_{инд.} + \tau_{стр.} \quad (6)$$

Обнаруженная особенность гелеобразования карбамидных смол имеет теоретическую и практическую ценность. Вязкость применяемых клеев предопределяет качество нанесения их на поверхность, толщину клеевого шва и в конечном итоге прочность клеевого соединения.

Карбамидные смолы даже одной марки, но разных партий заметно различаются по физико-химическим свойствам (вязкость, ρ и т.д.). Поэтому для расчетного определения времени хранения смол и жизнеспособности клеев, необходимо иметь исходные экспериментальные данные, которые должны быть получены при проведении специального лабораторного ("стандартного") опыта по отверждению образца смолы или клея.

Так как $\kappa \sim \frac{1}{\tau}$, то возможно осуществлять непосредственный расчет времени хранения или жизнеспособности, исходя из времени стверждения в "стандартном" опыте, минуя определение константы скорости и соответственно пересчет ее на другие условия. В итоге, расчетные математические соотношения будут проще, а операция пересчета заметно сократится по времени по сравнению с методикой, предложенной ранее. Таким образом, при определении длительности отверждения для заведомо заданной температуры, исходя из данных "стандартного" опыта, согласно закону Аррениуса имеем уравнение:

$$\lg \frac{\tau_x}{\tau_{см.}} = - \frac{E}{2.3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_{см.}} - \frac{1}{T_x} \right) \quad (7)$$

где: $\tau_{см.}$ - время гелеобразования и температура (по шкале

Кельвина) для "стандартного" опыта;

τ_x и T_x - то же для других задаваемых условий;

E - энергия активации реакции отверждения карбамидных клеев, равная 18000 кал;

R - газовая постоянная, равная 1,987.

В работе показано, что данное соотношение (7) приемлемо также и для расчетного определения времени хранения и времени "индукционного" периода.

Аналогично представляется возможность осуществлять упрощенный расчет по определению времени отверждения, в зависимости от количества вводимого отвердителя. При этом расчете должен производиться по следующему соотношению:

$$\frac{\tau_x}{\tau_{cm.}} = \frac{N_{cm.}^n}{N_x^n} \quad (8)$$

Согласно предлагаемой упрощенной расчетной методики определение времени жизнеспособности при измененной концентрации полимера в клеевом растворе, должно производиться по формуле:

$$\frac{1}{\tau_{cm.}} - \frac{1}{\tau_x} = K_z (z_{cm.} - z_x) \quad (9)$$

Если одновременно меняется не один, а два или три фактора следует соответственно произвести последовательный пересчет определяемого времени отверждения по всем измененным параметрам.

Выше показаны отдельные зависимости влияния различные факторов на длительность начального отверждения. Это дало возможность получить обобщенную зависимость влияния температуры, количества отвердителя и растворителя на основной показатель — время структурирования до образования геля. В общем виде такое обобщение представится функцией вида:

$$K \sim \frac{1}{\tau} = f(N, z, T) \quad (10)$$

Как отмечено, нарастание вязкости в жидких карбамидных смолах и клеях определенным образом связано со временем хранения их. Это дает основание установить взаимосвязь и пропорциональность между изменением вязкости и временем гелеобразования. Для различных времен на стадии хранения смол или начальной стадии отверждения клеев, при одинаковых условиях отверждения, будет иметь место следующее соотношение:

$$\frac{\Delta \tau_x}{\Delta \tau_{cm.}} = \frac{\Delta \eta_x}{\Delta \eta_{cm.}} \quad (11)$$

Так как заметное нарастание вязкости смол и клеев наблюдается лишь после "индукционного" периода, приходится соответственно учитывать и начальную вязкость. Поэтому в уравнении (11) имеем:

$$\Delta \tau = \tau_{гел.} - \tau_{инд.} \quad \text{и} \quad \Delta \frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta}$$

Для пересчета изменения вязкости смол и клеев при других температурных условиях будет справедливо выражение:

$$\lg \frac{\Delta \eta_x}{\Delta \eta_{cm.}} = - \frac{E}{2.3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_{cm.}} - \frac{1}{T_x} \right) \quad (12)$$

при измененном содержании отвердителя:

$$\frac{\Delta \eta_x}{\Delta \eta_{cm.}} = \frac{N_{cm.}^n}{N_x^n} \quad (13)$$

при измененном содержании растворителя:

$$\Delta \frac{1}{\eta_{cm.}} - \Delta \frac{1}{\eta_x} = K_z (z_{cm.} - z_x) \quad (14)$$

Кинетика структурирования карбамидных смол до глубоких стадий превращения подчиняется уравнению скорости второго порядка. На этом основании можно показать, что уравнение скорости реакции отверждения клеев после точки гелеобразования будет иметь вид:

$$\int_{C_0 - x_1 - x_2}^C \frac{dC}{C^2} = -K \int_{\tau_{гел.}}^{\tau} d\tau \quad (15)$$

$$\tau - \tau_{гел.} = \frac{1}{K} \cdot \frac{x_3}{(C_0 - x_1 - x_2)(C_0 - x_1 - x_2 - x_3)}$$

Обозначения указаны выше.

Этот же вывод можно повторить по более упрощенной схеме, имея в виду, что $C_0 - x_1 - x_2 = C_{гел.}$

$$\tau - \tau_{гел.} = \frac{1}{K} \cdot \frac{x_3}{C_{гел.}(C_{гел.} - x_3)} \quad (15a)$$

Нарастание прочности — σ — клеевого шва (когезионная характеристика) будет зависеть от количества метилольных групп, прореагировавших после точки геля (x_3). Поэтому, получаемое кинетическое соотношение, включающее и величину прочности клеевого соединения, можно выразить следующим образом:

$$\Delta \tau = \frac{1}{K} \cdot \frac{\sigma}{C_{гел.}(C_{гел.} - \sigma)} \quad (16)$$

Преобразование уравнения (15) позволяет получить выражение прочности клеевого шва:

$$\sigma = \frac{C_{гел.} \cdot \Delta \tau}{\frac{1}{K} + C_{гел.} \cdot \Delta \tau} \quad (17)$$

Цельнейшее преобразование уравнения (17) дает выражение:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{K \cdot C_{гел.}} \cdot \frac{1}{\Delta \tau} + \frac{1}{C_{гел.}} \quad (17a)$$

Оптимальная прочность клеевого шва будет достигаться уже при 93-процентном превращении (взаимодействии метилольных групп) подставляя это число в долевом выражении взамен $C_{гел.}$ можно допустить, что уравнение (16a) примет следующий вид:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{K \cdot \Delta \tau} + 1 \quad (17b)$$

Подобно тому, как это сделано при обосновании расчетного определения времени гелеобразования, времени "индукции", здесь также следует предусмотреть проведение "стандартного" опыта. Эти данные, по определению прочности, будут исходными для расчета прочности клеевого шва в любое другое заданное время. В таком случае будем иметь соотношение следующего вида:

$$\left(\frac{1}{\sigma_x} - 1\right) \cdot \Delta \tau_x = \left(\frac{1}{\sigma_{см.}} - 1\right) \cdot \Delta \tau_{см.} \quad (18)$$

где: $\sigma_{см.}$ и σ_x - прочности клеевых швов в долевом выражении в "стандартном" опыте и для задаваемого случая;

$\Delta \tau_{см.}$ и $\Delta \tau_x$ - интервалы времени при "стандартном" опыте и для задаваемых условиях, равные разностям $\Delta \tau = \tau - \tau_{гел.}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Экспериментальная часть работы включает последовательное решение следующих задач:

1. Вывод уравнения скорости и определение порядка реакции начального структурирования;
2. Изучение температурной зависимости;

3. Изучение влияния отверждающих агентов на время гелеобразования карбамидных клеев;
4. Изучение влияния растворителя;
5. Обоснование обобщенной зависимости влияния температуры, количества отвердителя и растворителя на время гелеобразования;
6. Разработка расчетного метода определения времени отверждения клеев;
7. Исследование нарастания вязкости растворов карбамидных смол при хранении и клеев. Разработка расчетного определения изменения вязкости клеев;
8. Изучение скорости нарастания прочности отверждаемого клеевого шва;
9. Разработка расчетного определения прочности клеевого шва в процессе склеивания.

I. Для решения перечисленного выше ряда задач в качестве объекта исследования были взяты смолы УКС и М19-62, технические характеристики которых соответствовали ГОСТ 14231-69. Смолы этих марок наиболее распространены в настоящее время в отечественной промышленности, отличаются хорошими технологическими показателями. В качестве отверждающих агентов были взяты хлористый аммоний и щавелевая кислота. Как известно, эти отвердители широко применяются в отечественной промышленности для приготовления карбамидных клеев.

Анализ методик исследования кинетики начального отверждения карбамидных смол и клеев показал, что этот процесс наиболее удобно наблюдать по изменению вязкости смол и клеев. Применение методов химических анализов не позволяет изучать этот процесс на начальной стадии, так как они отличаются значитель-

ной неточностью. Для получения кинетических характеристик наиболее удобны ротационные вискозиметры, которые позволяют сравнительно просто, быстро, а главное достаточно точно наблюдать изменение вязкости растворов смол и клеев. В данной работе был использован ротационный вискозиметр РВ-8 системы Воляровича.

Для вывода уравнения скорости реакции структурирования смол и клеев проведены опыты по снятию кинетических характеристик при различных условиях.

Кинетические исследования начальной стадии отверждения вискозиметрическим методом проводились при температурах 20°, 30°, 40°, 50°, 60° и 70° С. Количество отвердителя варьировалось в пределах 0,5%, 1,0%, 1,5% и 2,0% (в расчете на водный раствор смолы). Такие группы опытов были выполнены с клеями разной концентрации при содержании сухого полимера в композиции 40%, 50% и 60%. Для снятия кинетики структурирования проделаны опыты по отверждению карбамидных смол УКС, как с хлористым аммонием, так и со щавелевой кислотой.

Графическая обработка полученных экспериментальных данных во всех случаях свидетельствуют о подчинении начальной стадии отверждения уравнению скорости второго порядка (уравнения 1,2,3). Определение порядка реакции проведено графически интегральным методом. Кроме того, нами выполнена обработка экспериментальных данных Отливанчика А.Н., В.Н. Голикова, Р.З. Темкиной и Г.Ф. Ширанкова, которая подтвердила достоверность полученных результатов нашего исследования.

2. Эксперименты по изучению начального отверждения карбамидных смол и клеев вискозиметрическим методом позволили проанализировать температурную зависимость. Для этого

были выполнены специальные серии опытов по определению времени гелеобразования смол и клеев. При этом соотношения компонентов и условия отверждения были такими же, как и при вискозиметрическом методе.

Влияние температуры на структурирование смол и клеев изучалась в данной работе графическим методом, согласно закономерности Аррениуса. С этой целью все результаты по кинетике структурирования были использованы для построения графиков в координатах $\lg \frac{t}{\tau} - \frac{1}{T}$. Аналогичным образом была изучена температурная зависимость на времена "индукции". Полученные при этом результаты подтвердили результаты процесса начального структурирования смол и клеев закономерности Аррениуса. Выполненная обработка опытных данных позволила определить значения энергии активации. В нашей работе значение E колебались от 16 до 18 ккал.

Помимо результатов, полученных в нашей работе, нами выполнена обработка экспериментальных данных других исследователей (А.Н. Отливанчик, А.С. Забродкин, В.Н. Хрулев, А.К. Петров, Н.И. Чумицкий, Р.З. Темкина, Г.Ф. Ширанков). Так же было обнаружено, что в результате этого температурная зависимость Аррениуса достаточно хорошо подтверждается временами гелеобразования и "индукции". Значения энергии активации по этим данным близко к результатам в нашей работе. Полученные результаты имеют практическую ценность, так как позволяют обосновать расчетное определение длительности структурирования для любых температурных условий.

В. В работе уделено внимание поведению клеевых растворов на начальной стадии отверждения в зависимости от количества введенного отвердителя. Согласно программы опытов такие эксперименты проведены с образцами смолы УКС, к которой добавлялись как хлористый аммоний, так и щавелевая кислота в количествах 0,5%,

1,0%, 1,5% и 2,0% к навеске взятой смолы. Жизнеспособность таких клеевых композиций анализировались нами по длительности гелеобразования. Данные по жизнеспособности клеевых композиций определялись вискозиметрическим методом при снятии кинетики нарастания вязкости. В таких случаях жизнеспособность карбамидных композиций находилась по моменту резкого возрастания вязкости испытуемых образцов клея. Аналитическая зависимость влияния количества отвердителя (хлористого аммония) на время гелеобразования показывает пропорциональность $\frac{1}{\tau_{гел}}$ от $\sqrt{N}$. Это позволило подтвердить математическую зависимость (4), соответствующую уравнению прямой линии.

Аналогично изучалось влияние щавелевой кислоты на время гелеобразования. Выражение $\frac{1}{\tau_{гел}}$ от N не позволило получить линейной зависимости, ввиду того, что процесс диссоциации двухосновной щавелевой кислоты протекает в клеевой композиции довольно сложно и, вероятно, ступенчато. Поэтому нами получено это соотношение в виде степенной зависимости, согласно которой $\frac{1}{\tau_{гел}}$ пропорционально $N^{2/3}$.

В результате вышеуказанной обработки опытных данных, получены серии прямых линий, расходящихся в виде веера из одной точки, лежащей на абсциссе. Различие в углах наклона прямых объяснимо разными температурными условиями экспериментов. Ввиду того, что прямые пересекаются в одной точке, предоставлялась возможность выразить данную зависимость более простым соотношением вида:

$$\frac{1}{\tau_{гел}} = A(N' \pm N'^2) \quad (19)$$

где: N' — поправка, учитывающая расход отвердителя на снижение кислотности клеевой композиции вплоть до рН среды ($pH = 3,0 - 3,5$), при которой структурирование начинает развиваться в заметной мере.

И в данном случае в результате выполненного этапа работы получены вполне определенные зависимости, позволяющие решать задачи расчетного определения основных параметров начального структурирования клеев.

4. Для изучения влияния растворителя (воды) проведены специальные серии опытов по отверждению смолы марки УКС хлористым аммонием и щавелевой кислотой. Количество отвердителя варьировалось в пределах от 0,5 до 2,0%. Эти опыты проведены при разных температурах (от 20° до 70°C). Кроме того, менялась концентрация клеевых композиций от 40% до 69%. Кинетика структурирования клеевых композиций анализировалась вискозиметрическим методом. Параллельно время пелеобразования определялось по отверждению образцов клеевых композиций. Замечено, что повышение количества растворителя приводит к увеличению времени гелеобразования клеевых композиций.

Опытные данные обрабатывались автором графическим методом с целью выяснения взаимосвязи константы скорости начальных стадий отверждения с концентрацией полимера. Во всех случаях эти зависимости выражались уравнениями вида (5). Обнаружено, что сходимость прямых линий на графиках происходит в одной точке, причем для разных отвердителей эти точки расположены на абсциссе в разных местах. Таким образом, математическая зависимость $\frac{1}{\tau_{гел}}$ от количества полимера в клеевых композициях универсальна даже при разных отвердителях и может быть выражена уравнением следующего вида:

$$\frac{1}{\tau_{гел}} = A''(z - z') \quad (21)$$

5. На следующем этапе работы была получена обобщенная зависимость, выражающая влияние температуры, количества отвердителя и растворителя на жизнеспособность клеевых растворов. С этой целью были выполнены также такие серии опытов по определению

жизнеспособности клеевых композиций, которые позволили последовательно один за другим ввести в уравнение (10) все три фактора. Проведенная работа позволила получить обобщение в виде зависимости, связывающей $\tau_{гел.}$ с N , Z и T , имеющей следующий вид:

$$K_{N,Z,T} \sim \frac{1}{\tau_{гел.}} = \frac{1}{\tau(N' \pm N'')(Z - Z')} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (22)$$

6. В итоге выполненного исследования нами предложен расчетный метод определения времени хранения смол и жизнеспособности приготовленных клеевых растворов, который состоит из следующих этапов:

- а) при стандартном лабораторном опыте с помощью вискозиметра измеряется нарастание вязкости образца смолы или клея в процессе отверждения до гелеобразования. При этом определяется время гелеобразования смолы или клея - $\tau_{гел.}$;
- б) если поставлена задача определения времени жизнеспособности смол на стадии хранения или клеев при какой-то заданной температуре, то расчет следует производить по соотношению (7), используя - $\tau_{гел.}$;
- в) если при отверждении будет меняться количество отверждающего агента, то определение $\tau_{гел.}$ следует проводить по уравнению (8), применяя также - $\tau_{гел.}$;
- г) в том случае, когда будет изменяться концентрация растворителя в клеевой композиции, расчет времени жизнеспособности следует выполнять по соотношению (9);
- д) если одновременно меняются несколько факторов, необходимо произвести последовательный пересчет по уравнениям (7, 8, 9), в зависимости от поставленной задачи.

Приводим примеры расчетного определения жизнеспособности клеевых растворов.

1. Допустим, в производственных условиях на операции склеивания используется смола марки УКС, отверждаемая хлористым аммонием в количестве 1,5% к весу смолу ($N = 1,5\%$). Время жизнеспособности клеевого раствора при $t_1 = 40^\circ\text{C}$ ($T_1 = 273^\circ + 40^\circ = 313^\circ$) составляет $\tau_1 = 170$ мин. Перед производством поставлена задача интенсифицировать процесс путем повышения температуры до $t_2 = 70^\circ\text{C}$ ($T_2 = 273^\circ + 70^\circ = 343^\circ$). Необходимо определить жизнеспособность клеевого раствора при $t_2 = 70^\circ\text{C}$. Используя уравнение (7), имеем:

$$\lg \frac{\tau_2}{170,0} = - \frac{18000}{2,3 \cdot 1,987} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{343} \right);$$

$$\tau_2 = 13,2 \text{ мин.}$$

Полученный результат был проверен экспериментально. Жизнеспособность клеевого раствора равнялась 13,0 мин. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что результат расчета близок к опытным данным. Ошибка составляет лишь 2 - 3%.

2. Предположим, что на предприятии для склеивания деталей применяется карбамидная смола марки М-19-62, отверждаемая хлористым аммонием в количестве $N_1 = 1,0\%$ к весу смолы. Время жизнеспособности клеевого раствора при температуре 50°C составляет $\tau_1 = 75$ мин. Решено ускорить процесс отверждения увеличением дозы отверждающего агента до $N_2 = 1,5\%$, не меня температурный режим. Необходимо рассчитать время жизнеспособности клея для задаваемых условий. Согласно соотношения (8) имеем:

$$\frac{\tau_2}{75,0} = \frac{\sqrt{1,0}}{\sqrt{1,5}}; \quad \tau_2 = \frac{75,0 \cdot \sqrt{1}}{\sqrt{1,5}} = 61,3 \text{ мин.}$$

При проверке результатов расчета лабораторным опытом найдено, что $\tau_2 = 61,0$ мин. Расчетная величина отклоняется от опытной на 0,5%.

7. В диссертации показано, что метод вискозиметрии позволяет достаточно хорошо наблюдать начальное структурирование

карбамидных смол и клеев по увеличению вязкости. Такой прием настолько удобен, а результаты его достоверны, что по изменению вязкости можно находить даже косвенное значение константы скорости структурирования. Выше, в теоретической части, был показан путь расчетного определения вязкости смол и клеев на любом заданном этапе начального структурирования.

Многочисленные эксперименты, проведенные нами по отверждению карбамидных смол и клеев (УКС и М19-62) с различными отвердителями, при разных режимах дали возможность изучить характер изменения вязкости испытываемых систем. На первом этапе, после введения отверждающего агента, некоторое время вязкость клея почти не изменяется, а если и увеличивается, то очень незначительно. Надо полагать, что хотя макромолекулы олигомера и взаимодействуют на этом этапе, но при этом образуются лишь более крупные линейные и разветвленные макромолекулы, без заметного изменения вязкости клеев. Именно этот этап условно назван нами периодом "индукции". Дальнейший процесс отверждения сопровождается развитием пространственной структуры и соответственно, резким нарастанием вязкости. В точке гелеобразования пространственная сшивка развивается практически по всем объемам взятой порции клея.

Наблюдение за кинетическими кривыми изменения вязкости смол и клеев, полученными нами и другими авторами, позволило обнаружить особенность начального этапа отверждения. Сказывается, отношение времени "индукции" ко времени собственно нарастания вязкости для каждого клея имеет свое постоянное значение. Имея достаточно большой экспериментальный материал, нами многократно выполнены расчетные определения вязкости на разных этапах отверждения клеев. В диссертации показаны примеры таких расчетов, выполненные по уравнениям (11, 12, 13, 14).

8. В последней части диссертации изучалось структурирование карбамидных клеев определением прочности клеевого шва. Изучение структурирования в клеевом шве очень сложно. В данной работе сделано предположение, что нарастание прочности клеевого шва обусловлено и взаимосвязано с развитием пространственного структурирования в полимере после гелеобразования. Так как изучение этого вопроса трудоемко, нами решено исследовать кинетику структурирования путем последовательного определения прочности отверждаемого клеевого шва.

В основу оценки прочности клеевого шва был взят метод испытания стандартных деревянных образцов на скалывание (согласно ГОСТ II496-65). Клеевые композиции готовились на основе карбамидных смол УКС и М19-62. Эксперименты по изучению динамики нарастания прочности клеевого шва были выполнены при следующих условиях. Температура склеивания варьировалась в пределах от 20 до 70°C; содержание отверждающего агента (хлористый аммоний и щавелевая кислота) составляло 1,0%, 1,5%, 2,0%. Предусмотрено проведение опытов на образцах из древесины бука и сосны. Склеивание производилось в термостатированных условиях. При этом соблюдалось постоянство толщины клеевого слоя (0,15 мм, влажности исходных образцов $(8 \pm 2\%)$: чистота склеиваемых поверхностей, давление (5 кгс/см²).

По мере нарастания прочности последовательно испытывались образцы на разрывной машине УММ-5. Для анализа прочностных показателей клеевого шва отбирались лишь такие образцы, у которых расхождение происходило по клеевому шву. Полученные результаты подвергались статистической обработке. Показатель точности, как правило, не превышал 5 - 7%. Графическая обработка экспериментальных

данных в координатах $\frac{1}{G} - \frac{1}{\Delta T}$ показала пропорциональную зависимость убыли концентрации метилольных групп роста прочности клеевого шва. Проведенные эксперименты и результаты обработки их достаточно полно подтвердили математические соотношения (176, 18), описывающие механизм изменения прочности клеевого шва по мере отверждения карбамидных клеев.

9. Результаты, полученные в данной работе, позволили расчетным путем определять прочность клеевых швов. Допустим, что при склеивании деталей клеевым рабочим раствором, состоящим из смолы УКС с 1,0% хлористого аммония при 70°C на 45-ой минуте после приготовления клея, прочность клеевого шва достигла 136,0 кгс/см². Требуется найти расчетным путем, какова будет прочность клеевого шва на 25 минуте после приготовления клея? Условия склеивания сохраняются прежними. Так как $\tau_{del.} = 13$ мин. (определено при "стандартном", лабораторном опыте), $\Delta \tau_{cm.} = 45 - 13 = 32$ мин., соответственно, $\Delta \tau_x = 25 - 13 = 12$ мин. Подставляя эти значения в уравнение (18), будем иметь:

$$G_x = \frac{1}{\frac{32}{12} (1 - 0,9) + 0,9}; \quad G_x = 0,86,$$

где: $G_{cm.}$ и G_x показаны в долевого выражении; коэффициент 0,9 получен при проведении "стандартного" опыта.

$$G_x = \frac{136 \cdot 0,86}{1} = 117,0 \text{ кгс/см}^2$$

Сравнивая расчетные значения искомой прочности с экспериментальными результатами (122,5 кгс/см²) находим, что отклонение от опытного составляет 4 - 5%.

Кроме определения прочности клеевого шва, данное соотношение позволяет решать обратную задачу, т.е., исходя из данных "стандартного" опыта, определять время склеивания, задаваясь при этом необходимой прочностью клеевого шва.

1. Обоснован и экспериментально подтвержден новый упрощенный метод расчетного определения жизнеспособности клеевых композиций на основе карбамидных смол, базирующихся на кинетических данных по отверждению смол. Показана необходимость использования при этом данных предварительного "стандартного" опыта по отверждению образца клея.

2. Установлено и практически подтверждено наличие в периоде гелеобразования карбамидных клеевых композиций стадии "индукции" и стадии резкого увеличения вязкости. Обнаружено постоянное количественное соотношение времен этих стадий, независимо от условий отверждения клеев.

3. Дана предпосылка, подтвержденная опытами, возможности расчетного определения времени "индукции" и времени нарастания вязкости (до образования геля) для других заведомо заданных условий. Расчет может быть произведен по данным "стандартного" опыта, выполненного вискозиметрическим методом.

4. Обоснована и доказана возможность определения сроков хранения карбамидных смол при заданных условиях. Показана необходимость использовать при этом данные предварительного опыта по отверждению образца смолы в лабораторных условиях.

5. Показан путь получения обобщенных уравнений, взаимосвязывающих время жизнеспособности карбамидных клеевых композиций с температурой, количеством отвердителя и растворителя, пригодных для расчетного определения любого фактора отверждения клея, при других заданных параметрах.

6. Даны предпосылки, проверенные экспериментально, возможности определения расчетным путем вязкости карбамидных смол и клеев для заведомо заданных условий отверждения (температура, коли-

чество отвердителя и растворителя). Расчету должен быть пред-
послан "стандартный" опыт по определению изменения вязкости
взятой смолы или клея.

7. Теоретически объяснено нарастание прочности карбамидно-
го клеевого шва. Практически показано, что нарастание прочности
клея шва пропорционально убыванию концентрации метилольных
групп и, соответственно, увеличению числа межмолекулярных связей.

8. Предложен и показан путь расчетного определения прочнос-
ти клеевого шва на любом этапе отверждения. Обоснованы различные
варианты расчетного определения прочности соединения и времени
соединения для задаваемых условий.

9. Составлена инструкция по определению времени жизнеспособ-
ности карбамидных клеевых композиций в производственных условиях.
Разработана номограмма для ускоренного определения основных па-
раметров отверждения карбамидных клеев.

Список статей по теме диссертации:

1. Сакович Л.И. (Большакова), Муравьев В.С. Расчетное определе-
ние вязкости карбамидных смол и клеевых растворов. Реферетив-
ная информация (Мебель) № 5, Изд-во ВНИПИЭИлеспроба, М., 1971г.
2. Сакович Л.И. (Большакова), Муравьев В.С. Расчетное определе-
ние жизнеспособности карбамидных клеев. Сборник трудов МТИ
№ 20, М., 1971 г.
3. Сакович Л.И. (Большакова), Муравьев В.С. О работе с синтети-
ческими клеями. Журнал "Служба быта" № 4, 1971 г.
4. Сакович Л.И. (Большакова), Муравьев В.С. К вопросу о хранении
и расчетного определения жизнеспособности карбамидных клеевых
смол. Информационное письмо № 001-17/164, ГОСИНТИ, М., 1970г.

5. Муравьев В.С., Сакович Л.И. (Большакова). Некоторые особен-
ности гелеобразования карбамидных смол. Сборник трудов МТИ
№ 21, М., 1971 г.

6. Сакович Л.И. (Большакова). Нарастание прочности клеевого шва.
Информационное письмо № 01-13-Д/182, ГОСИНТИ, М., 1971 г.

7. Сакович Л.И. (Большакова), Муравьев В.С. О структурировании
карбамидных клеевых швов и нарастании прочности клеевого сое-
динения (в печати).

Материал диссертации доложен и обсужден:

1. На научно-технических конференциях профессорско-преподава-
тельского состава и аспирантов МТИ в 1970, 1971 г.г.
2. На научно-техническом семинаре "Совершенствование производст-
ва ДСП и пути улучшения их качества", Дом техники ГОСИНТИ,
1970 г.
3. На научно-техническом семинаре "Новая технология и материалы,
применяемые в отделке мебели", ГОСИНТИ, М., 1971 г.

Всесоюзный научно-исследовательский институт лесоводства
и механизации лесного хозяйства. г. Пушкино
Подписано к печати 30/IX-71г. Л-128624 Зак. 186 тир. 200 экз.
