

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра воспроизводства и переработки лесных ресурсов

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебной работе

_____ Е.И. Луковникова
« ____ » декабря 2018 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ**

Б1.В.ДВ.06.02

НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ

**35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих
производств**

ПРОФИЛЬ ПОДГОТОВКИ

Технологии и дизайн мебели

Программа академического бакалавриата

Квалификация (степень) выпускника: бакалавр

1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ	3
2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ	4
3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ	4
3.1 Распределение объёма дисциплины по формам обучения.....	4
3.2 Распределение объёма дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости	5
4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ	5
4.1 Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий	5
4.2 Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам	6
4.3 Лабораторные работы.....	101
4.4 Семинары / практические занятия.....	101
4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат.....	101
5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	102
6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ	103
7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ.....	103
8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО – ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ» НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	104
9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ.....	104
9.1. Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных работ/ семинаров / практических работ	104
10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ	154
11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ	154
Приложение 1. Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине.....	155
Приложение 2. Аннотация рабочей программы дисциплины	160
Приложение 3. Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе	161
Приложение 4. Фонд оценочных средств для текущего контроля успеваемости по дисциплине.....	162

1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Вид деятельности выпускника

Дисциплина охватывает круг вопросов, относящихся к научно-исследовательской и производственно-технологической видам профессиональной деятельности выпускника в соответствии с компетенциями и видами деятельности, указанными в учебном плане.

Цель дисциплины

Приобретение у обучающихся теоретических знаний о физико-химических основах технологических процессов деревообработки, теоретических знаний о процессах, происходящих при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; о процессах растекания и смачивания при отделке и склеивании.

Задачи дисциплины

- изучить процессы, происходящие при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; процессы растекания и смачивания при отделке и склеивании;
- усвоить теоретические основы и технологические схемы получения древесно-полимерных материалов отделочных пленок и пластиков;
- ознакомиться с особенностях нанесения на древесные подложки отделочных материалов;
- получить навыки определения физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов

Код компетенции 1	Содержание компетенций 2	Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине 3
ОПК-1	способность понимать научные основы технологических процессов в области лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств	<p>знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - процессы, происходящие при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; процессы растекания и смачивания при отделке и склеивании; - технологические процессы производства древесно-полимерных материалов, отделочных пленок и пластиков; <p>уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - составлять схемы технологических процессов производства древесно-полимерных материалов; <p>владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - знаниями о особенностях нанесения на древесные подложки отделочных материалов; - навыками определения физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов.
ОПК-4	способность осуществлять поиск, хранение, обработку и анализ информации из различных источников и баз данных, представлять ее в требуемом формате с	<p>знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - принципы подготовки информационного обзора и технического отчета о результатах исследований; - методику проведения элементарных научных исследований; <p>уметь:</p>

	использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий	<ul style="list-style-type: none"> - подготавливать информационный обзор и технический отчет о результатах исследований; - проводить испытания физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов; <p>владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - методами поиска и анализа необходимой научно-технической информации.
ПК-3	способность использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации изделий из древесины и древесных материалов, элементы экономического анализа в практической деятельности	<p>знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - принципы поиска и анализа необходимой научно-технической информации; <p>уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - выполнять поиск и анализ необходимой научно-технической информации; - анализировать качественные характеристики древесно-полимерных материалов в зависимости от сырьевых и клеевых материалов, режимов производства; <p>владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - навыками работы с государственными стандартами.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Дисциплина Б1.В.ДВ.6 Физико-химические основы технологических процессов деревообработки относится к элективной части учебного плана.

Дисциплина физико-химические основы технологических процессов деревообработки базируется на знаниях, полученных при изучении таких учебных дисциплин, как: история развития мебели, полимерные материалы.

Основываясь на изучении перечисленных дисциплин, физико-химические основы технологических процессов деревообработки представляет основу для изучения дисциплин: физика древесины, гидротермическая обработка и консервирование древесины, оборудование отрасли, технология изделий из древесины.

Такое системное междисциплинарное изучение направлено на достижение требуемого ФГОС уровня подготовки по квалификации бакалавр.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ

3.1. Распределение объема дисциплины по формам обучения

Форма обучения	Курс	Семестр	Трудоемкость дисциплины в часах						Курсовая работа (проект), контрольная работа, реферат, РГР	Вид промежуточной аттестации
			Всего часов	Аудиторных часов	Лекции	Лабораторные работы	Семинары	Практические занятия		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Очная	2	4	108	34	17	17	-	74	-	зачет
Заочная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Заочная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(ускоренное обучение)										
Очно-заочная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.2. Распределение объема дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости

<i>Вид учебных занятий</i>	<i>Трудо-емкость (час.)</i>	<i>в т.ч. в интерактивной, активной, инновационной формах, (час.)</i>	<i>Распределение по семестрам, час</i>
			<i>4</i>
1	2	3	4
I. Контактная работа обучающихся с преподавателем (всего)	34	-	34
Лекции (Лк)	17	-	17
Лабораторные работы (ЛР)	17	-	17
Групповые (индивидуальные) консультации*	+	-	+
II. Самостоятельная работа обучающихся (СР)	74	-	74
Подготовка к лабораторным работам	40	-	40
Подготовка к зачету	34	-	34
III. Промежуточная аттестация зачет	+	-	+
Общая трудоемкость дисциплины час.	108	-	108
зач. ед.	3	-	3

4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

4.1. Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий

- для очной формы обучения:

<i>№ раздела и темы</i>	<i>Наименование раздела и тема дисциплины</i>	<i>Трудо-емкость, (час.)</i>	<i>Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость; (час.)</i>		
			<i>учебные занятия</i>		<i>самостоятельная работа обучающихся*</i>
			<i>лекции</i>	<i>лабораторные работы</i>	
1	2	3	4	5	6
1.	Древесина природный полимер, физико-технические характеристики, методы испытания.	26	4	4	18
1.1.	Древесина, строение, основные компоненты: целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин.	8	2	-	6
1.2.	Методы испытания древесины, оценка свойств.	18	2	4	12
2.	Явление растекания и смачивания. Адгезия .	20	4	4	12
2.1.	Понятие явлений растекания, смачивания. Реология	10	2	2	6

	лакокрасочных материалов и клеев.				
2.2	Адгезия. Химическая, механическая, диффузионная, теории адгезии. Адгезивы и субстрат. Особенности взаимодействия.	10	2	2	6
3.	Виды клеевых материалов.	26	4	4	18
3.1	Общая характеристика клеевых материалов. Материалы полимеризационного типа.	8	2	-	6
3.2	Общая характеристика клеевых материалов. Материалы поликонденсационного типа.	18	2	4	12
4.	Виды пленкообразователей и отделочных материалов	28	3	5	20
4.1	Природные пленкообразователи. Характеристика, свойства пленки.	6	1	-	5
4.2	Синтетические пленкообразователи. Характеристика, свойства пленки.	22	2	5	15
5.	Связующее для декинга	8	2	-	6
5.1	Полиэтилен. Полипропилен. Полистирол	8	2	-	6
	ИТОГО	108	17	17	74

4.2. Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам

Раздел 1. Древесина природный полимер, физико-технические характеристики, методы испытания.

Тема 1.1. Древесина, строение, основные компоненты: целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин.

Древесина состоит в основном из органических веществ, к которым полностью приложимы законы органической химии, является продуктом растительного происхождения и как биологический объект слагается из клеток. Стенки клеток древесины на 99% сложены из органических соединений, представленных у хвойных пород примерно на 70% углеводами, а у лиственных — на 80%. Углеводы, как известно, представляют группу природных веществ, образованных тремя элементами: углеродом, водородом и кислородом. К обширной группе этих веществ принадлежит сахар, а примером сравнительно простых углеводов может служить глюкоза (состав молекулы которой выражается формулой $C_6H_{12}O_6$), иначе называемая моносахаридом. Молекулы простых Сахаров способны соединяться в растениях под влиянием ферментов в более крупные образования, например дисахарид: $2C_6H_{12}O_6 = C_{12}H_{22}O_{11} + HO$, а при большом количестве молекул моносахарида — в полисахариды, например с образованием крахмала ($C_6H_{10}O_5$) и или целлюлозы с тем же выражением молекулы, но при более высоком значении, чем у крахмала;

В углеводную часть древесины входит целлюлоза как ее основной компонент по объему в стволе дерева и нецеллюлозные полисахариды, именуемые гемицеллюлозами. Всю углеводную часть в целом называют холоцеллюлозой. Ее можно выделить из древесины в виде волокнистого материала обработкой окислителями (кислотами).

Около 30%> древесины составляют вещества ароматической природы, известные под названием лигнина.

Углеводы и лигнин — это высокомолекулярные вещества, или полимеры. На них распространяются закономерности, характерные для этих соединений, причем они находятся в теснейшей взаимосвязи и образуют единую высокоорганизованную полимерную систему древесинного вещества.

К небольшой части древесины (2—4%>) относятся экстрактивные вещества, которые не являются составляющими клеточной стенки.

Они способны лишь пропитывать стенки клеток, а в основном содержатся в их полостях и в межклеточном пространстве. В отличие от углеводов и лигнина, экстрактивные вещества — низкомолекулярные соединения.

Следует несколько подробнее остановиться на характеристике главных структурных элементов древесины. Они, в совокупности с порами, капиллярами, контактными зонами и другими элементами микро- и макроструктуры, определяют основные свойства древесного материала.

Целлюлоза может быть выражена эмпирической формулой. Она представляет собой линейный гетероцепной стереорегулярный однородный полимер, имеющий большое число гидроксильных групп ОН, образующих водородную связь. Этот тип химической связи между водородным атомом гидроксила одной цепи и кислородным атомом гидроксила соседней цепи придает повышенную жесткость полимеру, так как «стягиваются», ориентируются цепные молекулы в целлюлозных волокнах.

Кроме водородных связей, для целлюлозы характерно также внутри- и межмолекулярное взаимодействие (т. е. силами Ван-дер-Ваальса), что, наоборот, уменьшает степень жесткости, и молекулы целлюлозы могут принимать различные конформации (расположения). Являясь основным веществом древесины, целлюлоза образует в структурном отношении слоистую клеточную оболочку (стенку), способную при механической обработке распадаться на тонкие целлюлозные волоконца-фибриллы, а при химической — на микрофибриллы. Фибрилла имеет кристаллическую структуру, так как для нее типичным является регулярное расположение молекул, характерное для молекулярной кристаллической решетки. Микрофибриллы также в основном сохраняют кристаллические (ориентированные) области. В некоторой части кристаллическая фаза перемежается с хаотическим (аморфным) расположением макромолекул, в ней отсутствует четко выраженная ориентация в микрофибриллах, а Цепи значительно короче. Эту часть именуют гемицеллюлозой. Степень полимеризации макромолекул гемицеллюлозы составляет всего 100—200. Короткие цепи нередко попадают среди кристаллических участков целлюлозного волокна, и тогда они достаточно прочно связываются с целлюлозой, образуя целлюлозаны, но оставаясь по существу гемицеллюлозой (ксиланы, маннаны).

Древесные целлюлозные волокна имеют спиральную структуру и содержат примерно 55—65% кристаллической и 25—35% аморфной (гемицеллюлозной) части, причем у хвойных пород аморфной части меньше, у лиственных пород — больше (28—35%). Согласно другой теории, содержание кристаллической фазы в природной целлюлозе значительно больше, тогда как аморфной — не выше 5—10% и ее относят к дефектам упорядоченности. В этом случае полагают, что целлюлоза является однофазным кристаллическим веществом. Так или иначе, но главное, что необходимо учитывать, древесина — высококристаллическое вещество, имеющее форму продольных спиральных волокон, которые в деловой древесине выполняют роль своеобразного «армирующего» компонента, повышающего прочность материала на растяжение, чему способствует также их упорядоченное расположение.

Лигнин как другой структурообразующий компонент древесины — тоже природный полимер, представляет собой высокомолекулярную ароматическую часть, количество которой в древесине хвойных пород составляет 28—30%, а в древесине лиственных пород — 18—24%. В древесине он был открыт более 145 лет назад, но его весьма сложное строение до сих пор остается не полностью выясненным. Полагают, что это смесь нерегулярных разветвленных полимеров сетчатой структуры. Присутствие лигнина устанавливают по цветным реакциям. От целлюлозы отличается повышенным содержанием углерода — 60—65% по сравнению с 44% в целлюлозе, что обусловлено его ароматической природой. Из девяти атомов углерода, составляющих структурную единицу (фенилпропановую) лигнина, шесть принадлежат ароматическому кольцу. В химическом отношении лигнин —

реакционно-способный полимер. По сравнению с целлюлозой лигнин обладает меньшей химической стойкостью, легче окисляется.

Лигнин — аморфное вещество; им обогащаются клеточные стенки с эффектом одревеснения. Он содержится в срединной пластинке клеточной стенки, но большая его часть находится во вторичной стенке (слое). Обнаруживается лигнин в этих двух слоях стенки по окрашиванию в красный цвет при воздействии на клеточные стенки химическим реагентом (солянокислородным флороглюцианом). Электронная микроскопия позволила, однако, не только по цветной реакции, но и на снимках увидеть, что лигнин заполняет также и межклеточные пространства. Своим присутствием он придает некоторую гидрофобность, но в целом она незначительна, и древесина относится к гидрофильным материалам, особенно древесина лиственных пород.

Оба основных компонента древесины — целлюлоза и лигнин — взаимодействуют между собой. Характер их взаимодействия еще полностью не раскрыт. Вначале предполагалось наличие чисто механической связи лигнина с углеводами в стенках (слоях) клетки. Такая теория называлась инкрустационной. Позднее было установлено, что невозможно ни извлекать углеводы из древесины без одновременного частичного удаления лигнина, ни полностью удалить лигнин из древесины без удаления некоторого количества углеводов. Очевидно, что это возможно только при их химическом взаимодействии, тем более что из древесины удалось выделить лигноуглеводные комплексы. Большинство исследователей склоняется к предположению о существовании химической связи лигнина с гемицеллюлозой (ксиланом, маннаном и другими полисахаридами), хотя поддерживается мнение также о возможной химической связи лигнина с целлюлозой. В целом, однако, часть лигнина находится в древесине в свободном состоянии.

Экстрактивные вещества в отличие от главных компонентов извлекаются нейтральными растворителями — водой, обычными органическими растворителями. Хотя их немного, но они придают древесине цвет, запах, вкус, иногда токсичность, помогают дереву сопротивляться гниению, поражению грибами и пр. Среди экстрактивных веществ — смолы и смоляные кислоты, таниды (дубители), эфирные масла, красители, камеди, фитостерины, белки и пр. Содержание смол в лиственных породах до 1%, а в хвойных может быть до 20%. В каждой породе присутствуют только некоторые экстрактивные вещества, по-разному распределяясь внутри дерева, например фенольные вещества — в ядровой части, а сахара, жиры и др. — в заболонной древесине. Имеется небольшая доля и минеральных веществ (до 1%), поступающих из почвы через корневую систему и проводящие ткани.

Таким образом, древесина складывается из двух основных компонентов с присутствием небольших количеств других веществ, по-видимому, мало влияющих на формирование общей структуры.

Структура древесины в первом приближении представляет собой конструкционное сочетание целлюлозы с лигнином. Волокна целлюлозы обладают высокой прочностью на разрыв, но легко изгибаются (рис. 1). Лигнин объединяет их в единое целое с помощью водородных и ван-дер-ваальсовых сил связи и когезии, поэтому в совокупности древесина — по существу природный органический материал с конгломератным типом структуры, в котором имеются матричная пространственная сетка из лигнина и кристаллический волокнистый наполнитель в виде целлюлозы. Эта структура хорошо, например, видна на микроснимке, полученном американским ученым Э. Келли для среза осины при увеличении в 1000 раз (рис. 1.2). Темная полоса — лигнин, менее темная — стенка целлюлозной клетки и светлая область — полость клетки.

Подобно искусственным конгломератам, древесина содержит капилляры и поры различных размеров; в период жизни дерева они имеют большое значение для передвижения воды и питательных соков, их накопления и пр. Крупные капилляры являются полостями и порами стенок, капилляры и поры тонкие и мельчайшие находятся между фибриллами, микрофибриллами и внутри микрофибрилл.

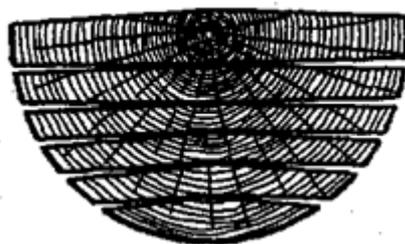


Рис. 1.1. Коробление древесины



Рис.1.2. Электронная микрофотография

Такое различие капилляров отражается на характере контакта их с водой. Крупные капилляры могут заполняться водой, которая мало влияет на состояние древесины и ее качество (механические свойства) как строительного материала. Эта влага сравнительно легко приходит в капилляры и поры, особенно при контакте дерева с водой, заполняет полости и может составлять до 100—200% к массе абсолютно сухой древесины, но она сравнительно быстро и легко удаляется из них при сушке. Тонкие поры и капилляры заполняются не только при контакте с водой, но и в условиях влажного воздуха в связи с гигроскопичностью древесины и по законам капиллярных сосудов. Гигроскопическая влага сорбируется на стенках клеток, частично переходит в коллоидно-связанную с веществом дерева. Предельное насыщение древесины гигроскопической влагой составляет 25—35% (в среднем 30%) к массе абсолютно сухой древесины, называемое пределом насыщения. Насыщение гигроскопической влагой до этой предельной точки сопровождается набуханием древесины, изменением (ухудшением) ее физических и механических свойств. Увеличение влаги свыше 30%-ного ее содержания на механических свойствах древесины почти не отражается; не увеличивается и объем ее за счет набухания.

При сушке древесины трудно испаряется гигроскопическая (связанная) влага от клеточных стенок насыщения волокон, причем объем древесины уменьшается в связи с усадкой и уплотнением клеточных оболочек. Особенно трудно удаляются последние 4—6% гигроскопической влаги, так как она ориентированно закреплена (адсорбирована) в монослое молекулами целлюлозы. Возникают водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы и водой, тогда как другая большая часть гигроскопической влаги (20—25%) находится под влиянием капиллярной конденсации. С приближением при сушке к температуре 105°C масса древесины сохраняет постоянное значение, что и принимают за абсолютно сухое состояние древесины. Абсолютно сухая древесина состоит из двух компонентов — древесинного вещества и воздуха. Фактически около 1% гигроскопической влаги в абсолютно сухой древесине сохраняется, но за счет относительно прочных водородных связей она не снижает ее качественных показателей. Дальнейшее повышение температуры вызывает более или менее глубокое разложение целлюлозы — деструкцию/особенно в присутствии воздуха и влаги. При умеренном нагревании (120—180°C) изменяется цвет целлюлозы, снижается ее прочность, а при более высокой температуре (230—240°C) протекают химические реакции с изменением элементарного состава целлюлозы. При температуре, близкой к 300°C, структура переходит из кристаллической формы в аморфную, а при дальнейшем повышении температуры образуются целлюлозный уголь и жидкие продукты распада (уксусная кислота, ацетон, формальдегид, муравьиная кислота и др.). Лигнин более устойчив к термолизу, чем целлюлоза, за счет его ароматического строения. Однако и он к моменту обугливания

целлюлозы подвержен экзотермическому распаду с потерей своих первоначальных свойств. Следовательно, при нагревании выше 105—110°C непрерывно протекают процессы деструкции, а древесина сравнительно быстро теряет свои высокие физико-механические свойства, которые она имела в абсолютно сухом состоянии.

Кинетику изменения показателей свойств древесины по мере ее высыхания можно изобразить графически в системе прямоугольных координат. Для этого на параллельно расположенных осях ординат необходимо отложить в соответствующих масштабах различные показатели свойств (на рисунке условно принята одна ось ординаты для всех свойств), а на оси абсцисс — влажность, еще лучше структурный параметр в виде, например, отношения объема V свободной влаги, равного $M_{в}/\rho_{в}$ или гигроскопической $M_{г.в}/\rho_{в}$ отнесенных к суммарной площади стенок пор и капилляров, постоянной для данной породы дерева. Очевидно, что отношение $U/A_{сум} - 5$, где 8 — усредненная толщина пленки свободной или гигроскопической влаги; $\rho_{в}$ — плотность воды.

По мере испарения свободной влаги в свежесрубленной древесине, когда ее влажность составляет обычно от 40 до 100% и выше, показатели свойств остаются постоянными до предела насыщения волокон. При постепенном высушивании в пределах содержания гигроскопической влаги с утоньчением полимолекулярных, слоев воды на развитой поверхности тончайших капилляров и пор показатели свойств непрерывно улучшаются.

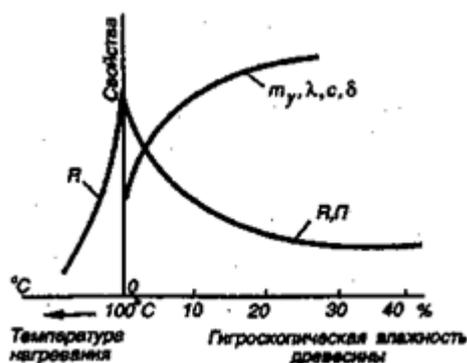


Рис. 1.3. Проявление закона створа в древесине при отсутствии влаги:

R — прочность, m , — средняя плотность, λ — теплопроводность, c — электропроводность, δ — толщина пленки воды, Π — пористость

К моменту высыхания, когда влажность становится равной 1% и меньше, а гигроскопическая вода достаточно прочно химически связана с целлюлозой в монослоях, причем отношение $V^*/A_{сух}$ принимает минимальное значение, близкое к нулю, тогда показатели свойств становятся экстремальными: прочность, выражающая любые ее значения (при сжатии, растяжении и т. п.), — наибольшей; упругость — также наибольшей, тогда как пластичность и общая деформация — наименьшими, теплопроводность и электропроводность — наименьшими (в сухом состоянии древесина является хорошим диэлектриком); пористость (Π), коэффициент диффузии при постоянной температуре — наибольшими, плотность — наименьшей и т. д. (рис.3). Числовые значения этих экстремумов получают экспериментальным путем при испытании образцов или расчетным, применяя некоторые известные зависимости. В них значение влажности для получения экстремальной величины принимается равным нулю ($W = 0$).

На левой ветви получаемой экстремальной кривой показаны значения свойств по мере развития деструкционных процессов при дальнейшем повышении температуры древесины (свыше 105 °C).

Из графика следует, что при определенном наборе структурных параметров в абсолютно сухой древесине закономерно возникает комплекс экстремальных значений тех физических и механических свойств, которые непосредственно связаны со структурой. Такой комплекс экстремумов согласно закону створа возможен только при оптимальной структуре. Следовательно, под влиянием внешних и внутренних детерминантов в период роста дерева происходит постепенная оптимизация структуры древесины эволюционным путем. К внешним, воздействовавшим на растущее дерево, следует отнести: силовые — от ветровой нагрузки и массы кроны, утяжеленной атмосферными осадками; тепловые — от переменной

температуры окружающей среды; воздействие влаги, солнечного света и др. К внутренним детерминантам относятся: перемещение влаги с растворенными минеральными веществами из почвы; перемещение и создание запаса питательных веществ; процесс фотосинтеза в кроне и др.

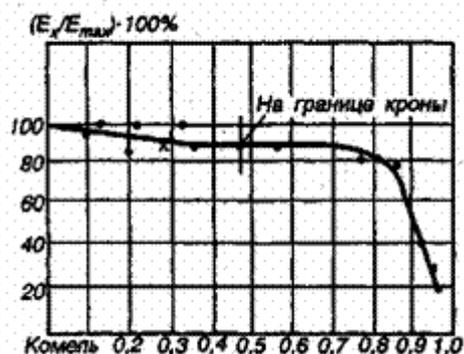


Рис. 1.4. Результаты экспериментального определения модуля упругости E при изгибе древесины сосны на растущем дереве (по Юлинену): x — расстояние от комля; l — высота ствола

Реальные условия развития дерева не только благоприятствовали его росту, но и вызвали необходимость в приспособляемости к механическим напряжениям, особенно древесных волокон. Так, сопротивляемости ветровым нагрузкам благоприятствовало: развитие слоистого строения древесины с правильным чередованием прослоек более мягкой весенней и более жесткой летней древесины; повышение модуля упругости древесины ствола от вершины к комлю (основанию) (рис. 4), сбег толщины ствола от комлевой части его к вершине при высокой прочности на растяжение корней. Прочные наружные слои ствола при меньшей прочности сердцевины обеспечивают дереву надежную сопротивляемость большим вертикальным нагрузкам от массы кроны. В результате нормального роста древесина хвойных и лиственных пород набирает комплекс анатомических элементов, общим для которых является упорядоченность волокнистой структуры и клеточного строения древесины, утончаются стенки-прослойки матричной части из лигнина, наступает в процессе значительной кристаллизации целлюлозы и, отчасти, гемицеллюлозы общая упорядоченность расположения молекул с анизотропией свойств по главным структурным направлениям, формируется оптимальная структура с соответствующей закономерностью створа с комплексом экстремальных значений свойств. В этом проявляется структурная детерминация развития растений.

Гемицеллюлозы

Распространение в природе

Гемицеллюлозы — смесь сложных линейных и разветвленных полисахаридов, сопутствующих целлюлозе, пектиновым веществам и другим структурным полисахаридам клеточных стенок растений. Встречаются в значительном количестве (10 - 40%) в одревесневших частях лиственных и хвойных деревьев, а также в других органах высших и низших растений (соломе, шелухе семян, кукурузных кочерыжках и т.п.), водорослях и др. Служат опорным конструкционным материалом и, одновременно, резервным питательным веществом.

В состав гемицеллюлоз могут входить представители таких полисахаридов, как **арабаны, ксиланы, глюканы, ксилоглюканы, маннаны, арабиногалактаны, глюкоманнаны, галактоглюкоманнаны**, некоторые **галактаны, полиуроновые кислоты** и др. Названия данных полисахаридов происходят от названия аналогов мономерных звеньев основной цепи макромолекулы.

Каждый вид растения содержит определенную смесь полисахаридов гемицеллюлоз. Полисахариды гемицеллюлоз отдельных видов растений различаются по составу элементарных звеньев основной и боковых цепей, строением, степенью разветвления и т.п. Например, гемицеллюлозы древесины покрытосемянных пород прикамбиальной зоны имеют следующий состав: арабаны 4 - 6%, маннаны 1 - 3%, глюканы 12 - 17%, галактаны 12 - 26%,

ксиланы 45 - 55%, полиуроновые эфиры 15 - 20%. В состав гемицеллюлоз древесины осины входят арабан, глюкоманнан и галактуронорамногалактан, в количествах, не превышающих 1 - 1.5%. Гемицеллюлозы вторичного слоя флоэмы белой ели *Picea glauca* представлены следующими полисахаридами: арабан, арабогалактан, галактоглюкоманнан, метил-глюкуроноарабоксилан и сложный полисахарид, содержащий звенья остатков глюкозы, ксилозы и арабинозы.

Получение

Большинство полисахаридов гемицеллюлоз отличается от целлюлозы лучшей растворимостью в растворах щелочей и способностью легко гидролизоваться кипящими разбавленными растворами минеральных кислот.

При получении целлюлозы из древесного сырья часть гемицеллюлоз растворяется в варочном растворе. Для экстракции гемицеллюлоз из растительного материала используют концентрированные (4 - 16%-ные) растворы щелочи (NaOH или KOH), диметилсульфоксид или разбавленные растворы соляной кислоты (предварительно удалив липиды и другие водорастворимые вещества). Для предотвращения деструкции и окисления полисахаридов гемицеллюлоз экстрагирование проводят в атмосфере инертного газа. Полученный экстракт фракционируют путем добавления этилового спирта (различной концентрации) и частичной нейтрализации щелочи. Очистку полисахаридов гемицеллюлоз проводят путем диализа или ультрафильтрации через мембранные фильтры с соответствующими размерами пор.

Структура, физические и физико-химические свойства

Полисахариды гемицеллюлоз входят в состав **матрикса** оболочек клеточных стенок растений. Количественные соотношения целлюлозы к веществам матрикса (гемицеллюлозам) различны для разных объектов. Полисахариды матрикса могут составлять до 60% сухого веса первичных оболочек клеточных стенок.

На рис.5 показана предположительная схема расположения полисахаридных компонентов гемицеллюлоз в **первичной оболочке клеточной стенки** растительной клетки. Микроволокна целлюлозы покрыты мономолекулярным слоем молекул ксилана, ксилоглюкана или других полисахаридов, расположенных параллельно макромолекулам целлюлозы и связанных с ними водородными связями. Молекулы ксилана, глюганов и т.п. связаны гликозидной связью с молекулами арабана, арабиногалактана или др. представителями гемицеллюлоз. Арабан и арабиногалактан связаны гликозидной связью с молекулами рамногалактана через боковые цепи рамнозы.

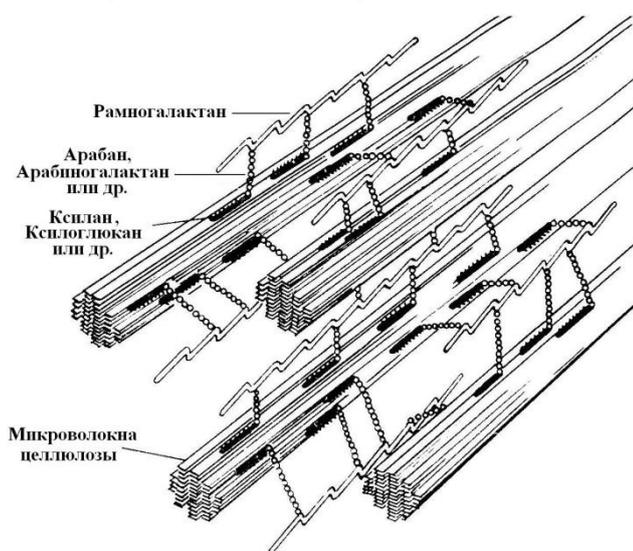


Рис.1.5. Модель расположения полисахаридных компонентов гемицеллюлоз в первичной оболочке клеточной стенки растительной клетки.

При рассмотрении **надмолекулярного строения** гемицеллюлоз в клеточной целесообразно выделить три области: зону на границе целлюлозных микроволокон и вещества матрикса; область, содержащую только полисахариды гемицеллюлоз; области, где молекулы

полисахаридов гемицеллюлоз тесно переплетены и частично связаны химическими связями с молекулами **лигнина**.

На рис.6а,б показана схема строения древесинного вещества **вторичной оболочки клеточной стенки** березовой древесины. Видно, что молекулы лигнина или отдельные части молекул этого полимера занимают пространство между элементарными микроволокнами целлюлозы, но не касаются их поверхности, так как поверхность целлюлозных волокон покрыта слоем полисахаридов гемицеллюлоз. Молекулы гемицеллюлоз ориентированы в этой области параллельно направления микрофибрилл целлюлозы.

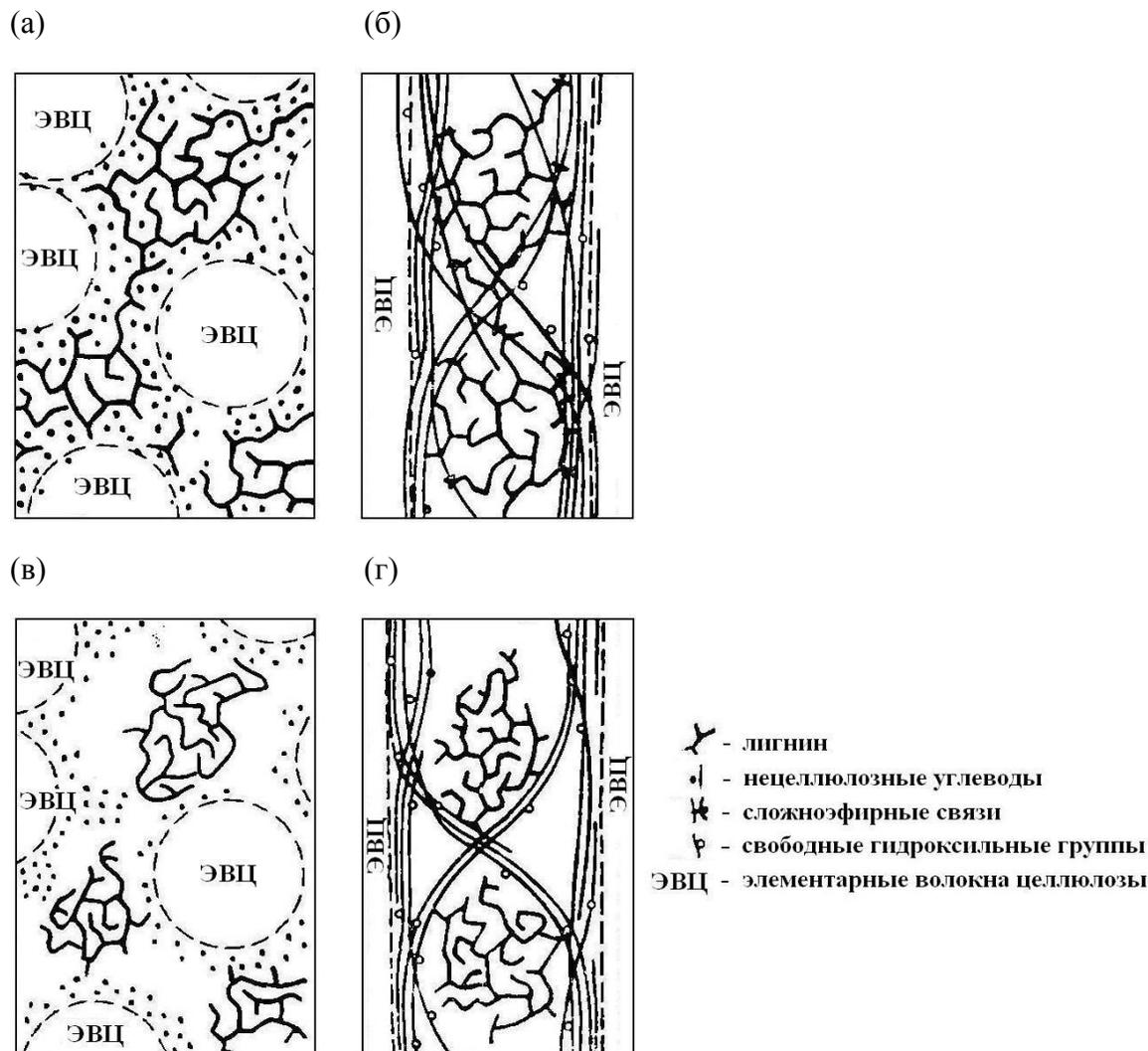


Рис.1.6.Схема строения древесинного вещества вторичной оболочки клеточной стенки березовой древесины: поперечный (а, в) и продольный (б, г) срезы исходной древесины (а, б) и после гидролиза сложноэфирных связей и частичной деструкции лигнина (в, г).

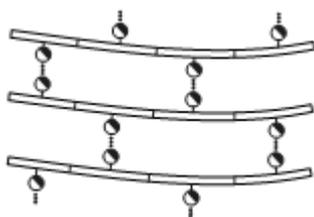
Параллельное расположение молекул гемицеллюлоз и микрофибрилл целлюлозы осуществляется при образовании этих полисахаридов под влиянием внутреннего тургора растущей клетки. Элементарные волокна целлюлозы со слоем полисахаридов гемицеллюлоз объединены в фибриллы с поперечными размерами $\sim 120\text{\AA}$. Так как целлюлозные волокна в среднем слое клеточной оболочки ориентированы преимущественно вдоль продольной оси клетки под углом $5-30^\circ$, то и молекулы гемицеллюлоз, прилегающие к поверхности волокон целлюлозы, направлены вдоль оси волокна.

Межфибрилярные области, заполненные одновременно лигнином и гемицеллюлозами, представляют собой полимерные композиции, имеющее строение, сходное со строением полимерных взаимопроникающих сеток. Как это характерно для взаимопроникающих сеток они набухают, но не растворяются в растворителях, поэтому выделение полисахаридов гемицеллюлоз из древесного вещества в нативном состоянии практически невозможно. На рис.1.6 в, г показано, как изменяется структура вторичной клеточной оболочки после

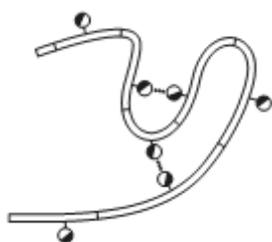
гидролиза сложноэфирных связей и частичной деструкции лигнина. При этом изменяется и надмолекулярная структура гемицеллюлоз.

Полисахариды гемицеллюлоз, благодаря присутствию в составе макромолекулы большого количества гидроксильных групп, способны к образованию водородных связей. Водородные связи могут образовываться как между соседними цепями, так и в пределах одной цепи, и даже в пределах одного повторяющегося звена. Схема таких взаимодействий показана на рис.1.7.

(а)



(б)



(в)

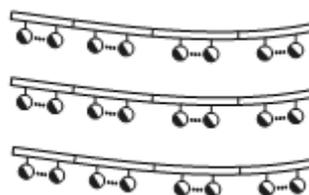


Рис.1.7. Схема, иллюстрирующая проявление водородного связывания между цепями (а), в пределах одной цепи (б) и одного повторяющегося звена (в) полисахарида.

Наличие **меж-** и **внутримолекулярных** (в том числе **внутризвенных**) водородных связей зависит от стереического расположения групп ОН по отношению к плоскости кольца.

Полисахариды гемицеллюлоз характеризуются определенной степенью упорядоченности, которая весьма вириабельна и в значительной мере зависит от природы формирующих цепь моносахаридных остатков, а также от методов выделения и очистки полисахаридов из растительного сырья.

Размеры макромолекул и, соответственно, степень полимеризации (n) и молекулярная масса (M) полисахаридов гемицеллюлоз значительно меньше основных структурных полисахаридов (целлюлозы, пектиновых веществ и др.), широко используемых в различных отраслях промышленности и хозяйствования. Для гемицеллюлоз $n=30 - 300, M=10 - 40$ кДа.

Очищенные полисахариды гемицеллюлоз, как правило, растворяются в воде, некоторые способны к гелеобразованию. Растворы нестабильны во времени, что связано, по-видимому, с протекающими во времени процессами кристаллизации макромолекул полисахарида.

Все полисахариды гемицеллюлоз – оптически активны, характеризуются (в зависимости от используемого растворителя) положительными и отрицательными величинами удельного оптического вращения ($[\alpha]_D^T$).

Химическое строение и молекулярная структура

Как уже отмечалось выше, в состав макромолекул гемицеллюлоз могут входить фрагменты таких моносахаридов, как глюкоза, арабиноза, галактоза, манноза, ксилоза, глюкуроновая и другие уроновые кислоты и др.

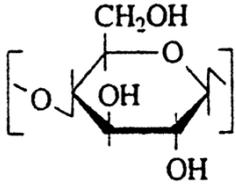
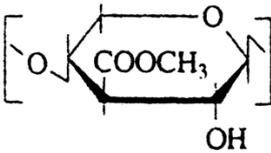
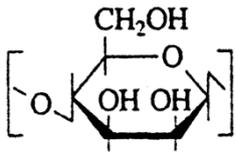
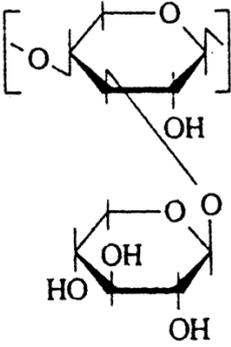
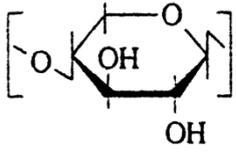
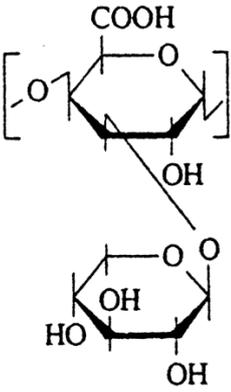
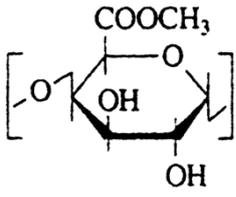
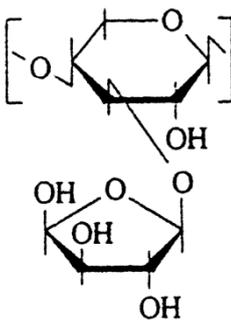
В таблице приведено химическое строение фрагментов структур полисахаридов, наиболее часто встречающихся в структуре природных гемицеллюлоз. Из таблицы видно, что полисахариды гемицеллюлоз могут иметь как линейное, так и разветвленное строение. Главная (основная) и боковые цепи макромолекул могут быть построены из фрагментов остатков моносахаридов как одинаковой, так и различной химической природы. Остатки моноз могут входить в состав макромолекулы как в пиранозной (преимущественно), так и в

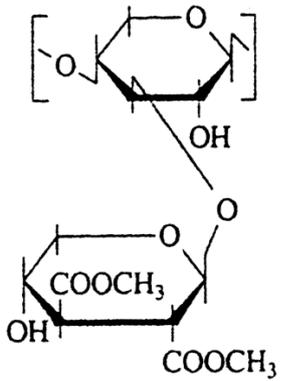
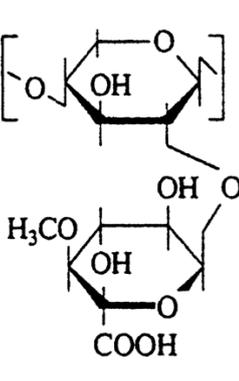
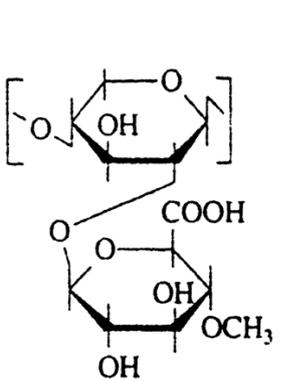
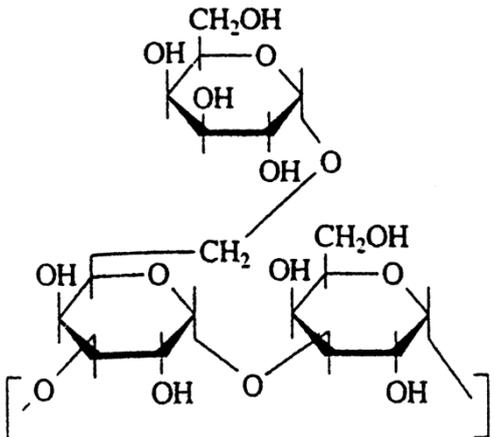
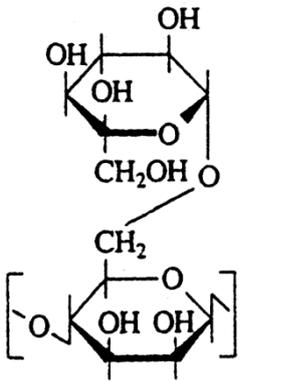
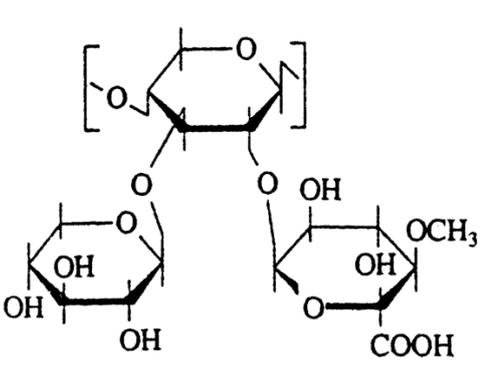
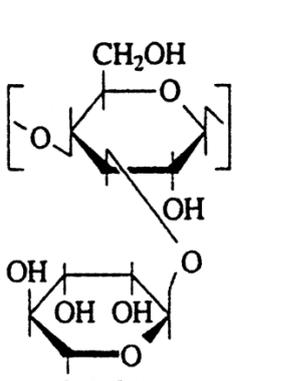
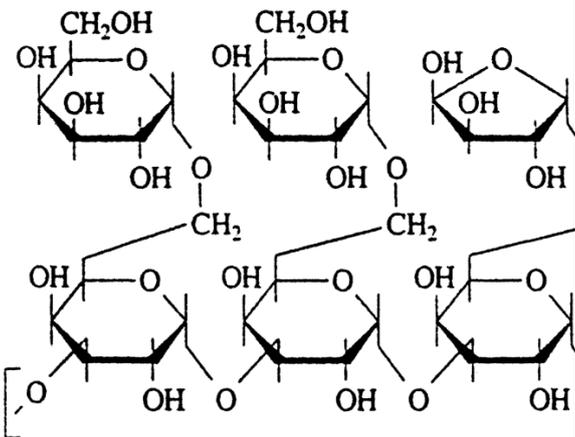
фуранозной форме. Мономерные звенья могут быть соединены посредством как β -, так α -гликозидных связей, локализованных у различных атомов углерода пиранозного или фуранозного кольца.

В таблице представлен химический состав и расположение в макромолекуле структурных фрагментов 8 представителей гемицеллюлоз.

Таблица

Химические формулы фрагментов структур гемицеллюлоз

Обозначение фрагментов структур	Химическая формула фрагментов структур	Обозначение фрагментов структур	Химическая формула фрагментов структур
1	2	1	2
Ф-1		Ф-5	
Ф-2		Ф-6	
Ф-3		Ф-7	
Ф-4		Ф-8	

<p>Ф-9</p>		<p>Ф-13</p>	
<p>Ф-10</p>		<p>Ф-14</p>	
<p>Ф-11</p>		<p>Ф-15</p>	
<p>Ф-12</p>		<p>Ф-16</p>	

Химические свойства

Гидролиз в кислой среде. Как уже отмечалось, полисахариды гемицеллюлоз легко гидролизуются в разбавленных растворах кислот при повышенных температурах. Механизм гидролитической деструкции полисахаридов гемицеллюлоз разбавленными водными растворами кислот показан на рис.1.8.

Сначала происходит активация гликозидной связи путем протонирования гликозидного кислорода с образованием **оксониевого макроиона (I)**. При этом активные и неактивные формы находятся в термодинамическом равновесии. В результате расщепления активированной гликозидной связи отщепляется часть макромолекулы полисахарида (**II**) и образуется **макрокарбокатион(гликозил-катион) (III)**, который может находиться в равновесии **соксониевым ионом(IV)**. Реакционная способность гликозил-катиона выше, чем реакционная способность как исходной, так и протонированной гликозидной связи. Поэтому его образование при разрыве активированной гликозидной связи является медленной стадией реакции, определяющей как скорость всего процесса, так и псевдомолекулярный его характер, поскольку эта лимитирующая стадия протекает по мономолекулярному механизму.

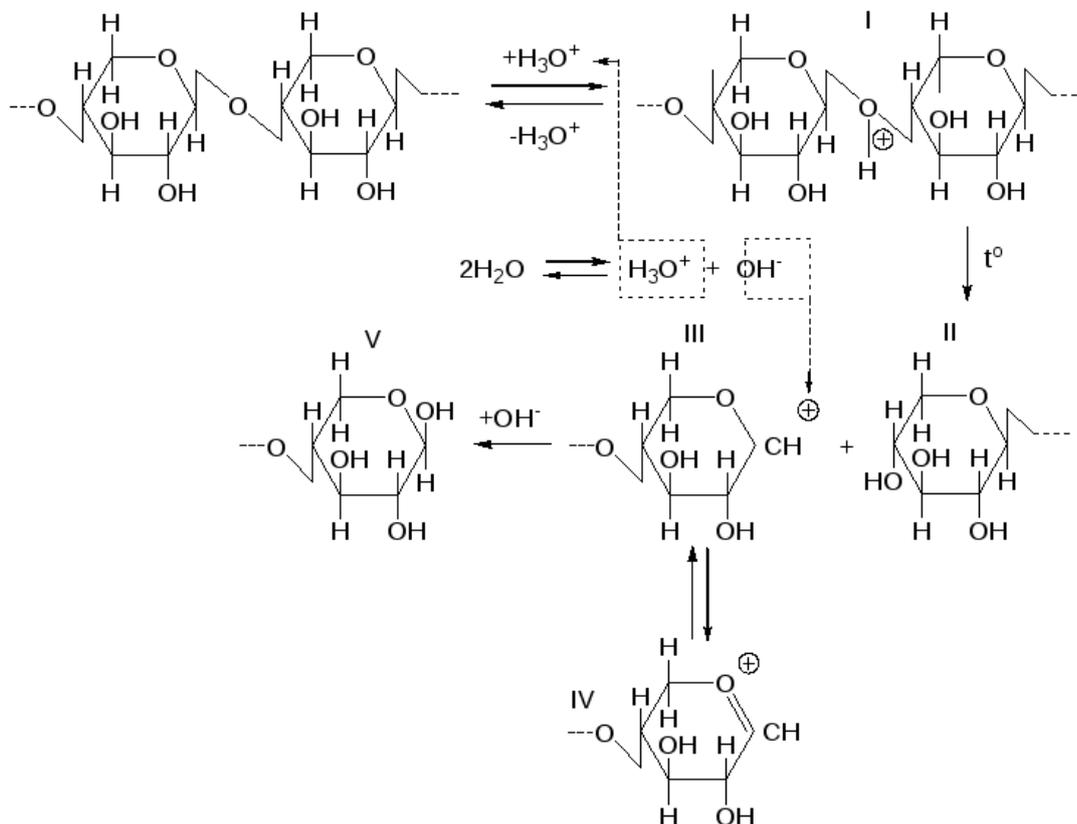


Рис.1.8.Схема, поясняющая механизм гидролитической деструкции полисахаридов гемицеллюлоз (на примере ксиланов) разбавленными водными растворами кислот.

При последующем взаимодействии гликозил-катиона с водой образуется второй осколок макромолекулы полисахарида (рис.1.8, V) и выделяется свободный ион водорода, который снова образует ион гидроксония, и весь процесс повторяется на другой гликозидной связи полисахарида.

В соответствии с описанным механизмом процесс гидролиза полисахаридов гемицеллюлоз растительной ткани протекает в две стадии. Первая стадия проходит в гетерогенных условиях, когда в результате гидролиза макромолекулы полисахаридов рвутся на части, а образующиеся продукты с низкой степенью полимеризации переходят в раствор. Во второй стадии, протекающей одновременно с первой, происходит гидролиз растворившихся продуктов деструкции до моносахаридов.

Первую стадию можно назвать гидролитическим растворением полисахаридов гемицеллюлоз, а вторую – их гидролизом. Так как обе стадии проходят одновременно, то обычно при гидролизе гемицеллюлоз в растворе имеются и растворимые полисахариды, и моносахариды.

Гидролиз щелочной среде. В процессах обработки древесины или других растительных материалов щелочными растворами в условиях сульфитной и сульфатной варки наряду с делигнификацией происходит сложный комплекс превращений полисахаридов гемицеллюлоз. Одним из основных процессов является деструкция макромолекулярных

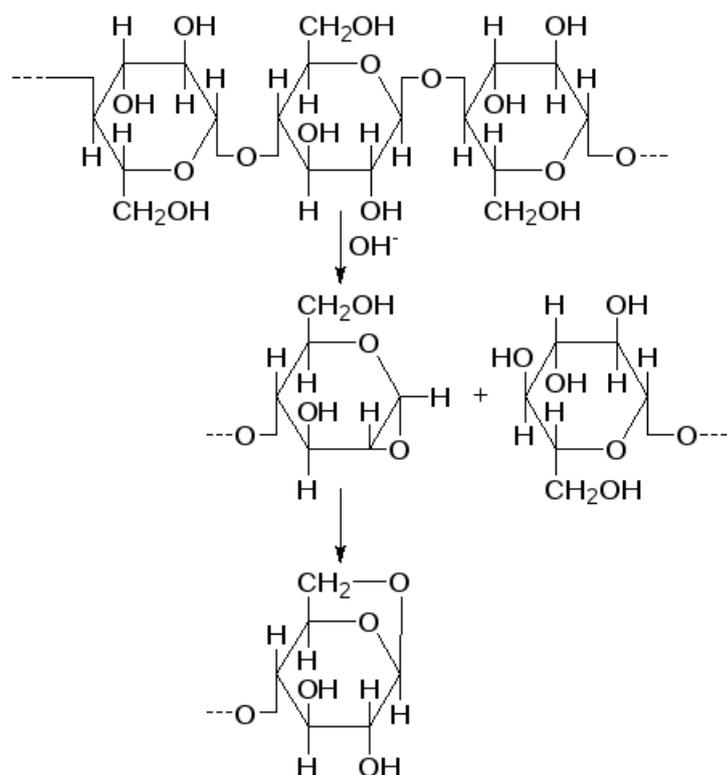
цепей полисахаридов с образованием разнообразных продуктов щелочного гидролиза (рис.1.9).

В условиях щелочных варок гидролиз гликозидных связей имеет место в основном при температурах выше 150°C. Щелочной гидролиз подчиняется **закону случая** и приводит к резкому снижению степени полимеризации полисахарида.

Механизм реакции щелочного гидролиза включает ионизацию гидроксила у второго углеродного атома мономерного звена, фазу гидролиза и образования 1,2-ангидросахара (рис.9 а). Открытие эпоксидного кольца под действием гидроксильных ионов ведет к образованию новой восстанавливающей конечной группы. Расщепление гликозидной связи может осуществляться также нуклеофильной атакой С-1 (рис.1.9 б).

На скорость реакции щелочного гидролиза полисахаридов влияют следующие факторы: стерические эффекты, конфигурация и конформация макромолекул, сильно различающиеся у различных полисахаридов, и др.

(а)



(б)

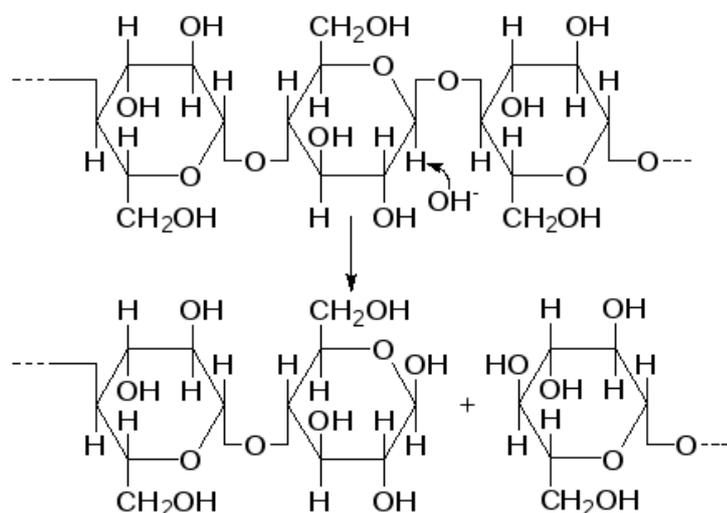


Рис.1.9.Схема, поясняющая механизм гидролиза полисахаридов гемицеллюлоз (на примере

глюканов) в щелочной среде: через ангидросахара (а), нуклеофильной атакой С-1 (б).

Ферментативный гидролиз. Ферментативный гидролиз полисахаридов гемицеллюлоз происходит в природе постоянно и в огромных масштабах. Образующиеся под действием ферментов продукты используются в процессах жизнеобеспечения микроорганизмов и высших форм живых организмов; лежат в основе взаимодействия патогенов с растениями; играют значительную роль в создании кормовой базы животноводства.

Ферменты, гидролизующие полисахариды гемицеллюлоз называются **гемицеллюлазами**. Ферментные комплексы, содержащие гемицеллюлазы продуцируют микроорганизмы различных таксономических групп, включая бактерии, грибы, особенно дереворазрушающие, микробактерии микрофлор пищевых трактов некоторых насекомых, моллюсков и простейших, а также микрофлору рубца жвачных животных. Образующиеся при ферментативном гидролизе сахара используются этими организмами как источники углерода и энергии.

Для получения гемицеллюлаз в качестве продуцентов используют главным образом плесневые микроскопические грибы.

Применение

В настоящее время переработка полисахаридов гемицеллюлоз осуществляется по ряду направлений. В химической промышленности на их основе получают низкомолекулярные сахара, этиловый и многоатомные спирты, органические кислоты, ксилит, фурфурол и его производные (используемые для производства лекарственных препаратов, антиокислителей, пластмасс и др. ценных веществ и материалов), кормовые дрожжи, аминокислоты, кормовые патоки, углеводно-мочевинный и другие кормовые продукты. При пиролизе древесины лиственных пород гемицеллюлозы служат источником получения метанола и уксусной кислоты. При производстве бумаги присутствие гемицеллюлоз в целлюлозе способствует набуханию и фибрилляции целлюлозных волокон и тем самым снижению энергозатрат и продолжительности размола древесины. Полисахариды гемицеллюлоз используют также для получения фармацевтических препаратов для ветеринарии: ферментативные комплексы для использования в качестве технологической добавки в кормовые рационы и др. Некоторые из полисахаридов гемицеллюлоз – биологически активны.

Как уже отмечалось выше, значительные количества гемицеллюлоз содержатся в отходах перерабатываемого в промышленности растительного сырья (отходы древесины, соломы, овощных и фруктовых консервных предприятий и т.п.). Комплексная переработка такого сырья в технические, кормовые, пищевые, лекарственные и др. продукты – одна из актуальных проблем современной науки и промышленности.

Следует отметить также, что получение, изучение структуры и свойств, а также изыскание перспективных путей рационального использования полисахаридов гемицеллюлоз связано с рядом объективных трудностей. Во-первых, достаточно трудно получить очищенный препарат индивидуального полисахарида из смеси полисахаридов гемицеллюлоз. Во-вторых, состав полисахаридов гемицеллюлоз, их химическое строение, структура и свойства сильно зависят от качеств сырьевого источника, климатических условий его произрастания и др.

Тема 1.2. Методы испытания древесины, оценка свойств.

Среди большого количества показателей физико-механических свойств древесины и пиломатериалов выделим наиболее употребимые, имеющие значение для использования древесины в строительстве. К таковым относятся показатели, характеризующие древесину в направлении ее наибольшей прочности - вдоль волокон. Их можно разбить на две группы. Показатели, определяемые без разрушения материала:

- плотность древесины;
- модуль упругости при изгибе;
- твердость.

2. Показатели, определение которых требует разрушения образцов. Сюда относятся:

- предел прочности при растяжении вдоль волокон;
- предел прочности при статическом поперечном изгибе;

- предел прочности при сжатии вдоль волокон;
- сопротивление скалыванию вдоль волокон.

Методы определения показателей свойств древесины

Плотность древесины

Согласно ГОСТ 16483.1-84 различают несколько показателей плотности древесины:

а) плотность при данной влажности - ρ_w ; б) базисная плотность - $\rho_{баз}$; в) парциальная (относительная) плотность - $\rho_{отн}$; г) плотность абсолютно сухой древесины - ρ_0

$$\rho_w = \frac{m_w}{V_w} \quad \rho_{баз} = \frac{m_0}{V_{30}} \quad \rho_{отн} = \frac{m_0}{V_w} \quad \rho_0 = \frac{m_0}{V_0}$$

где m_0 и m_w - масса образцов при влажности 0% (абсолютно сухой древесины) и текущей влажности W ; V_0 и V_{30} - объём образцов при влажности 0% и влажности 30% и более.

Наиболее просто определяется плотность при влажности в момент испытаний (ρ_w). Для этого используют образцы с основанием 20 x 20 мм и высотой вдоль волокон 30 мм. При наличии ртутного объёмометра можно использовать образцы произвольной формы (объёмом до 15 см³). Поскольку для расчета плотности необходимо знать ее влажность, то эти же образцы используют для определения влажности древесины. Базисная плотность не зависит от влажности древесины и широко применяется в технологических расчетах. Связь между этими двумя показателями определяется формулой

$$\rho_{баз} = \rho_w \frac{100(100 + K_\alpha W)}{(100 + W)(100 + 30K_\alpha)}$$

где K_α - коэффициент объёмного разбухания, равный примерно 0,6 для белой акации, березы, бука, граба, лиственницы и 0,5 для остальных пород. Более точные значения можно найти в справочнике.

Твердость древесины

Твердость относят к технологической характеристике древесины. Данное испытание нормировано только для чистой древесины. Различают статическую твердость, которая оценивается по усилию вдавливания шарика диаметром 11,28 мм на глубину его радиуса по ГОСТ 16483.17-81 и ударную твердость, которая рассчитывается как отношение потенциальной энергии стального шарика диаметром 25 мм, падающего с высоты 500 мм, к площади проекции отпечатка, который он оставляет на образце по ГОСТ 16483.16-81. Схема испытания при определении статической твердости показана на рис.2.1. Диаметр шарика выбран таким с тем, что площадь отпечатка при вдавливании шарика на глубину радиуса составляет ровно 100 мм² (1 см²). Статическая твердость определяется по формуле, МПа:

$$H = \frac{P}{\pi r^2},$$

а ударная твердость в Дж/см²:

$$H_{уд} = \frac{4mgh}{\pi d_1 d_2};$$

где P - усилие, Н, зафиксированное при внедрении шарика на глубину его радиуса r , мм; m - масса шарика, кг; h - высота падения, м; d_1 и d_2 - размеры отпечатков в направлении вдоль и

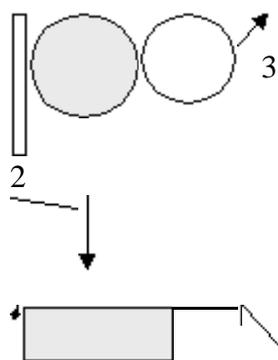
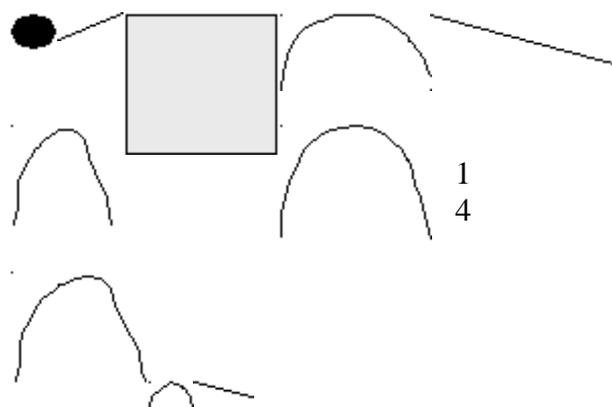


Рис.2.1. Схема определения статической твердости древесины: 1 - образец, 2 - пуансон, 3 - индикатор часового типа, 4 - полусферический наконечник радиусом 5,64 мм.



В практике США определение статической твердости выполняется аналогично, но результат оценивается в кН, как усилие вдавливания шарика на глубину его радиуса.

Предел прочности при растяжении вдоль волокон

Предел прочности малых чистых образцов на растяжение вдоль волокон по ГОСТ 16483.23-73 характеризует наибольшую прочность древесины и относится к числу наиболее трудно определяемых. Материал для образца сначала выкалывается из сортимента, чтобы не было отклонений волокон, а затем обрабатывается для получения заданной формы (рис.2.2). Фрезерование ведут по радиальной поверхности с тем, чтобы рабочая часть захватывала как можно больше годовых слоев. Допускается изготавливать образцы с наклеенными головками. Образцы испытывают в захватах испытательной машины со скоростью 3,3 МПа/с, предел прочности вычисляют как отношение разрушающей нагрузки к площади поперечного сечения рабочей части образца (4x20 мм).

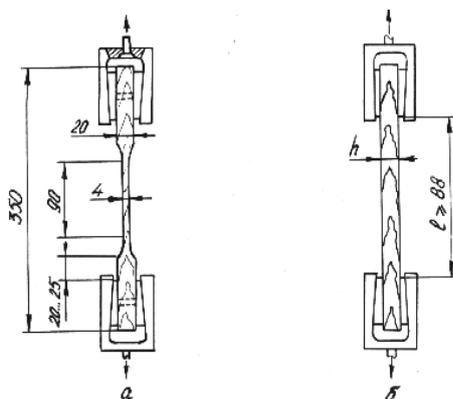


Рис.2.2. Образец для испытания древесины на растяжение вдоль волокон.

Предел прочности пиломатериалов и заготовок при продольном растяжении определяют по ГОСТ 21554.5-78 на отрезках такой длины, чтобы длина его рабочей части, свободной от захватов, превышала ширину образца не менее чем в 8 раз. Клиновидные губки зажимного приспособления имеют рифление и скос, который позволяет постепенно уменьшать давление на образец от максимальной величины до нуля. Скорость роста напряжений при испытании

должна составлять $0,15 \pm 0,05$ МПа/с. Предел прочности вычисляют как отношение

разрушающей нагрузки к площади поперечного сечения образца. Образцы, разрушившиеся в захватах, при расчетах не учитываются. В практике США этот показатель у древесных пород не определяется. Причина заключается, вероятно, в большой сложности изготовления образцов. В строительстве практически никогда полностью не реализуется прочность древесины на растяжение вдоль волокон, так как в местах креплений раньше происходит местное смятие или скалывание вдоль или поперек волокон. К тому же предел прочности при растяжении вдоль волокон чистой древесины довольно точно можно рассчитать по пределам прочности на сжатие и изгиб тех же образцов.

Модуль упругости и предел прочности при изгибе

Данные показатели являются наиболее распространенными в практике испытаний строительных материалов. Схемы определения предела прочности при изгибе показаны на рис.2.3. Для малых образцов по ГОСТ 16483.3-84 материал испытывают на двух полукруглых опорах с нагружением в середине пролета со скоростью роста нагрузки примерно в 1 МПа/с. Образцы имеют размеры поперечного сечения $b \times h = 20 \times 20$ мм, а расстояние между опорами составляет 240 мм ($12h$). При определении предела прочности при изгибе пиломатериалов согласно ГОСТ 21554.2-81 выбрана 4-точечная схема изгиба (рис.2.3.б) с тем, чтобы сортообразующий порок находился в средней трети пролета. Расстояние между опорами принимается равным $18h$, где h - толщина доски (заготовки). Радиус закругления опор должен быть не менее $1,5h$, а время испытания не менее 2 и не более 5 минут. Согласно методике ASTM в США и других странах испытания чистой древесины на изгиб проводят по трехточечной схеме, но на более крупных образцах (сечением 51 x 51 мм при длине пролета $14h$), которые располагаются на опорных площадках (рис.2.3в). Наличие опорных площадок позволяет избежать местного смятия древесины, которое неизбежно при использовании круглых опор.

Предел прочности в МПа вычисляют по формулам: при трехточечном нагружении

$$\sigma_{изг} = \frac{3P_{max}l}{2bh^2}$$

при четырехточечном нагружении

$$\sigma_{изг} = \frac{P_{max}l}{bh^2};$$

где P_{max} - разрушающая нагрузка на образец, Н; l - расстояние между опорами, мм; b - ширина образца, мм; h - толщина образца, мм.

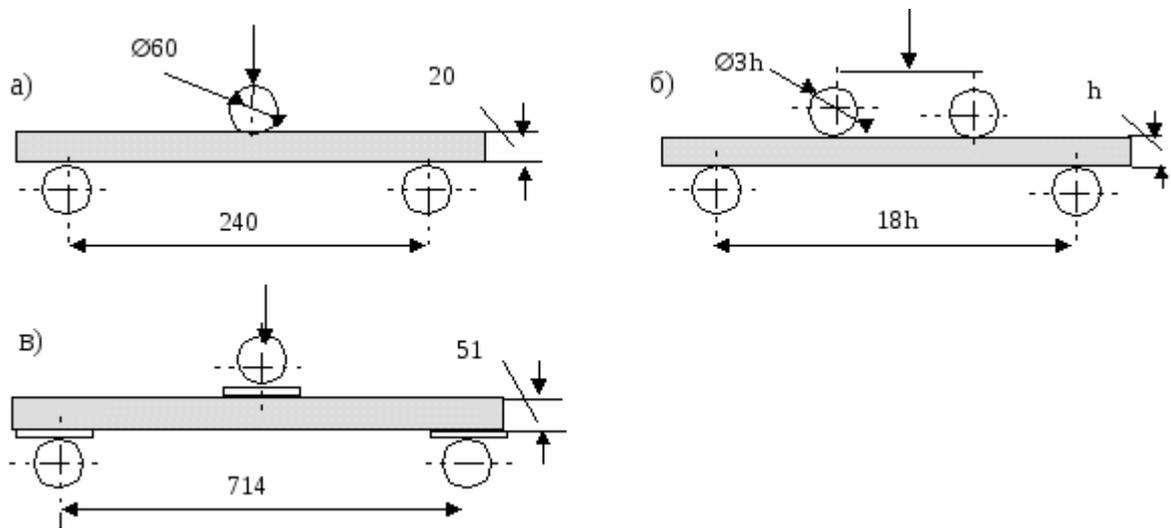


Рис.2.3.Схемы определения предела прочности при изгибе: а - малых образцов по ГОСТ 16483.3-84, б - пиломатериалов по ГОСТ 21554.2-81; в - образцов чистой древесины по ASTM (США).

Принципиальные отличия в методике определения предела прочности при изгибе образцов чистой древесины в нашей стране и за рубежом не позволяют проводить непосредственное сравнение данных по этому показателю для отечественных и других пород древесины. Объем образца ASTM в 15,4 раза больше, чем нашего образца, поэтому получаемые для него показатели несколько ниже в силу влияния масштабного фактора. Модуль упругости малых образцов определяется на образцах размером 20 x 20 x 300 мм при расстоянии между опорами 240 мм.

Модуль упругости при изгибе пиломатериалов и заготовок по ГОСТ 21554.1-81 определяется на образцах натуральных размеров длиной равной (21- 22) h , где h - размер в направлении действия изгибающей силы. Предусмотрены две схемы нагружения (рис.2.4) - с одним или двумя нагружающими элементами. В первом случае модуль упругости вычисляют по формуле:

$$E = \frac{l^3}{4bh^3} \frac{\Delta P}{\Delta f}$$

а во втором (по прогибу в зоне чистого изгиба)

$$E = \frac{0,019l^3}{bh^3} \frac{\Delta P}{\Delta f}$$

где l - расстояние между опорами, мм; b - ширина образца, мм; h - толщина (высота) образца, мм; ΔP - приращение нагрузки, Н, соответствующее приращению прогиба Δf , мм.

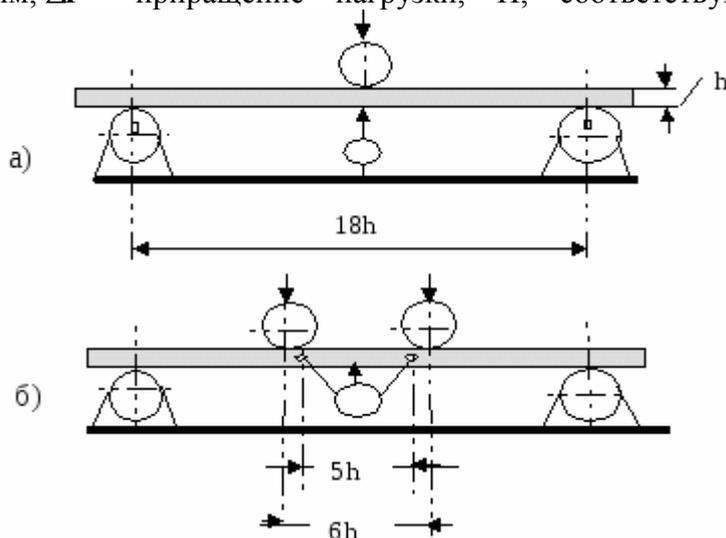


Рис.2.4. Схемы нагружения пиломатериалов при определении модуля упругости при изгибе: а- трехточечная; б - 4-точечная с замером прогиба в зоне чистого изгиба.

Схема на рис. 2.4б рекомендована также в европейском стандарте EN 408:1995 с той только разницей, что

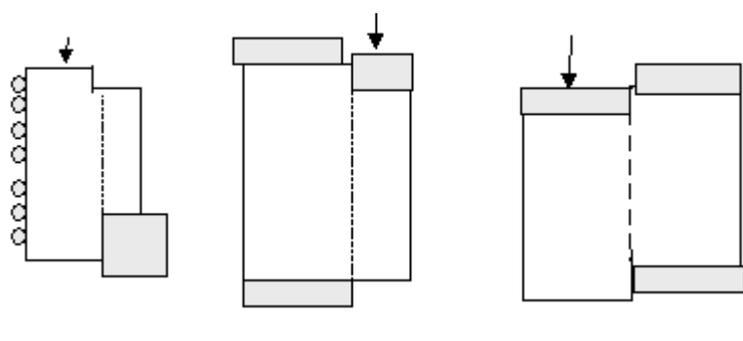
образец нагружается через опорные площадки. Замеряемые при этом прогибы примерно в 12 раз меньше, чем при испытании по схеме 2.4а, поэтому метод рекомендуется для контроля показателей досок в партии пиломатериалов, но не для целей сортировки.

Следует обратить внимание на то, что в нашей стране сложилась практика использования различных схем нагружения при определении предела прочности и модуля упругости при изгибе. Это весьма негативный факт, так как он не способствует изучению взаимосвязи этих двух важнейших показателей. В зарубежной практике модуль упругости при изгибе и предел прочности определяют по одной схеме (рис.2.4в) на сравнительно крупных образцах (размером 51 x 51 x 760 мм), которые уже нельзя назвать малыми. Поэтому данные по показателям чистой древесины для зарубежных пород фактически относятся к сортаментам, близким по своим размерам к заготовкам.

Прочность на сжатие вдоль волокон

Согласно ГОСТ 16483.10-73 предел прочности при сжатии вдоль волокон для чистой древесины определяют на малых образцах размером 20x20x30 мм (последний размер вдоль волокон) Скорость нагружения составляет 1 МПа/с. Согласно ASTM сжатие вдоль волокон выполняют на образцах размером 51x51x208 мм, то есть на образцах, которые по своему объёму больше в 45 раз. Для пиломатериалов по ГОСТ 21554.4-78 используют отрезки длиной равной пятикратной толщине сортамента. Образцы испытывают в приспособлении со сферическими поверхностями, которые обеспечивают самоустановку нажимных пластин. Скорость нагружения должна составлять $0,15 \pm 0,05$ МПа/с.

Прочность древесины на сдвиг (скалывание)



Прочность малых образцов на скалывание вдоль волокон определяется по ГОСТ 16483.5-73, прочность пиломатериалов и заготовок - по ГОСТ 21554.6-78 (см. рис.2.5).

а) б) в)

Рис.2.5. Схемы испытания древесины на скалывание вдоль волокон: а - малых образцов; б - пиломатериалов и заготовок; в - согласно ASTM.

Площадь скалывания составляет для малых образцов 20x30 мм, для больших 50x50 мм. Показатель, определяемый в этом испытании, называется сопротивлением скалыванию, так как он не обеспечивает чистого сдвига и не может считаться пределом прочности при сдвиге вдоль волокон.

Раздел 2. Явление растекания и смачивания. Адгезия .

Тема 2.1. Понятие явлений растекания, смачивания. Реология лакокрасочных материалов и клеев.

Формирование покрытия предусматривает адгезионное закрепление лакокрасочного материала на поверхности древесины. Под адгезией лакокрасочного материала подразумевают связь жидкой и твердой фаз на границе раздела этих фаз. Работу адгезии W_a оценивают работой, которую надо затратить для отрыва жидкости от поверхности твердого тела.

Контакт лакокрасочного материала с твердой поверхностью (рис. 3.1) может осуществляться на различной площади, поэтому работу адгезии необходимо относить к единице площади контакта.

Взаимодействие между жидкой и твердой фазой распространяется на небольшое расстояние в глубь жидкости. По мере удаления слоя жидкости от поверхности твердого тела адгезионное взаимодействие уменьшается, уступая когезионному.

К о г е з и я лакокрасочного материалов — это связь между молекулами в объеме жидкой фазы. Уже отмечалось, что для определения работы, возникающей при контакте лакокрасочного материала с твердым телом, необходимо знать площадь контакта его с поверхностью.

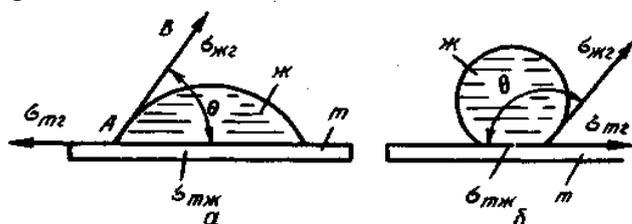


Рис. 3.1. Краевой угол θ в системе твердое тело — жидкость — газ
 а — жидкость смачивает поверхность; б — жидкость не смачивает поверхность

Эта площадь определяется способностью лакокрасочного материала смачивать поверхность подложки.

Смачивание — явление, происходящее в результате взаимодействия молекул жидкости с молекулами твердых тел и приводящее к искривлению поверхности жидкости у поверхности твердого тела.

Форма поверхности жидкости, соприкасающейся с твердым телом, зависит от того, какие силы притяжения больше: между молекулами жидкости и твердого тела или между молекулами самой жидкости. В первом случае жидкость будет смачивающей, в краевой зоне угол θ между плоскостью, касательной к поверхности жидкости, и плоскостью твердого тела острый. Во втором случае жидкость не смачивает твердую поверхность и угол θ тупой.

Угол θ между касательной AB к поверхности жидкости и смоченной поверхностью твердого тела называется краевым- углом. Краевой угол всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкости. Вершина краевого угла A находится на линии смачивания — линии, вдоль которой соприкасаются все фазы, участвующие в смачивании (в данном случае — твердое тело T , жидкость $Ж$ и газ $Г$). Следовательно, краевой угол — это угол наклона поверхности жидкости к смоченной части поверхности твердого тела.

Различают равновесные и неравновесные краевые углы. Равновесный краевой угол θ_d зависит только от поверхностных натяжений на границах раздела фаз, участвующих в смачивании. Поэтому для каждой системы при данных внешних условиях равновесный краевой угол имеет одно определенное значение. Термин "краевой угол" используют только для характеристики равновесного состояния при смачивании.

Краевые углы, измеренные при отклонении системы от состояния термодинамического равновесия, называют неравновесными, или контактными θ .

Краевые углы, меняющиеся в процессе растекания жидкости по поверхности твердого тела, называются динамическими θ . Изменение динамических краевых углов происходит при перемещении линии (периметра) смачивания. Зависимость динамических краевых углов от времени характеризует скорость растекания жидкости.

Неравновесные краевые углы могут также меняться при постоянной площади смачивания вследствие постепенного изменения свойств системы или объема капли за счет протекания различных физико-химических процессов (испарения жидкости, адсорбции, впитывания жидкости, химических реакций и т.д.). Неравновесные краевые углы, соответствующие постоянной смоченной площадке, называются статистическими краевыми углами θ .

В зависимости от значений равновесного краевого угла различают три основных случая: 1) несмачивание (плохое смачивание) — краевой угол тупой $180^\circ > \theta > 90^\circ$. Вода на парафине; 2) смачивание (ограниченное смачивание) — краевой угол острый $90^\circ > \theta > 0^\circ$. Вода на

стекле; 3) полное смачивание — равновесный краевой угол не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку.

Таким образом, определив краевой угол, можно установить характер взаимодействия между жидкостью и твердым телом и точно ответить на вопрос, есть ли смачивание в данной системе и при данных условиях или же смачивание отсутствует. Границей между смачиванием и несмачиванием является краевой угол $\theta_0 = 90^\circ$.

Другими термодинамическими величинами, характеризующими контактирование фаз, участвующих в смачивании, являются поверхностные натяжения $\sigma_{ж.г}, \sigma_{т.ж}, \sigma_{т.г}$.

Поверхностное натяжение — это сила, действующая по касательной к поверхности жидкости, стремясь сократить поверхность лакокрасочного материала до минимальных размеров. В случае капли жидкости такой поверхностью является сфера.

Зависимость равновесного краевого угла θ_0 от поверхностных натяжений на границах раздела фаз, участвующих в смачивании, описывается уравнением Юнга:

$$\cos \theta_0 = (\sigma_{т.г} - \sigma_{т.ж}) / \sigma_{ж.г} \quad (3.1)$$

Таким образом, значение краевого угла, которое можно определить экспериментально, является необходимым, но еще недостаточным показателем, характеризующим адгезию лакокрасочного материала и смачивания.

Взаимодействие лакокрасочного материала с подложкой обычно характеризуют работой адгезии. Работа адгезии лакокрасочного материала на границе с подложкой определяется по формуле

$$W_a = (\sigma_{ж.г} + \sigma_{т.г}) - \sigma_{т.ж} \quad (3.2)$$

мысл этого уравнения иллюстрируется на рис. 3.2. Работа адгезии, как уже отмечалось, определяется той работой, которую необходимо затратить для отделения лакокрасочного материала от подложки. При контакте лакокрасочного материала с подложкой свободная поверхностная энергия $a_{т.г}$, а после разъединения — $a_{ж.г} + a_{т.ж}$. Разность между этими величинами и есть работа адгезии.

С учетом уравнения (3.1) уравнение (3.2) можно представить в виде

$$W_a = \sigma_{ж.г} (1 + \cos \theta_0). \quad (3.3)$$

Часто работу адгезии сопоставляют с работой когезии. Работа когезии равна той работе, которую надо приложить, чтобы преодолеть взаимодействие между собой молекул лакокрасочного материала. При этом образуются две поверхности раздела фаз жидкость — газ.

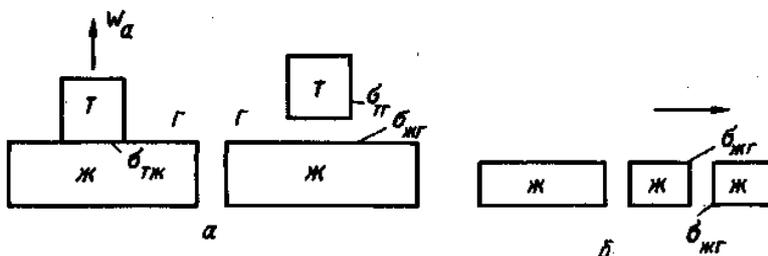


Рис. 3.2. Схема, поясняющая работу адгезии (а) и когезии (б)

Поэтому работа когезии равна удвоенному значению свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) образовавшихся жидких фаз:

$$W_k = 2 \sigma_{ж.г} \quad (3.4)$$

Подставив значения работы адгезии и когезии в уравнение равновесного краевого угла (3.1), получим

$$\cos \theta_0 = (2W_a - W_k) / W_k \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) наглядно показывает, что величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения лакокрасочного материала к поверхности подложки и сил взаимного притяжения частиц лакокрасочного материала. С этой точки зрения основные случаи взаимодействия лакокрасочного материала с подложкой реали-

зуются при следующих соотношениях работ адгезии и когезии: 1) несмачивание при $W_a < (1/2)W_K$; 2) смачивание при $W_a > (1/2)W_K$; 3) полное смачивание при $W' > W_K$.

Работа адгезии всегда положительна, поскольку между телами любой природы всегда действуют силы молекулярного притяжения. Поэтому равновесные краевые углы всегда меньше 180° , т. е. Нельзя реализовать полное несмачивание. Из уравнения (3.5) следует, что чем меньше W и соответственно меньше поверхностное натяжение лакокрасочного материала σ , тем легче этот лакокрасочный материал смачивает различные подложки.

Поверхности реальных твердых тел, к которым относится и древесина, не соответствуют той идеальной модели, которая использована при выводе уравнения Юнга. Разнообразные шероховатости, поры, неоднородности химического состава, следы механической обработки, трещины оказывают значительное влияние на смачивание. Прежде всего меняется значение краевого угла (по сравнению с идеальной поверхностью).

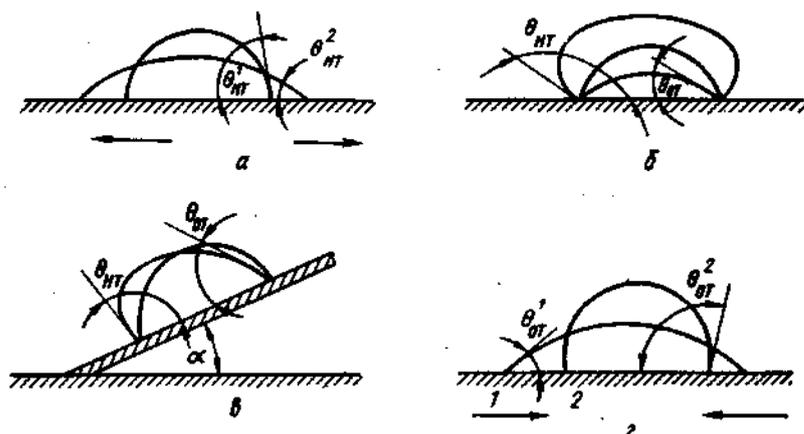


Рис. 3.3. Краевые углы натекания и оттеkania: а, г — при изменении смоченной площади; б, в — при изменении объема капли; г — возле передней и задней кромки капли на наклонной плоскости. Кроме того, при смачивании одной и той же

твердой поверхности при одинаковых параметрах окружающей среды (давлении, температуре) статические краевые углы могут иметь различные значения в зависимости от условий их формирования. Такое явление получило название гистерезиса смачивания.

При анализе гистерезиса смачивания различают краевые углы натекания и оттеkania. Краевые углы натекания $\theta_{нт}$ чаще всего формируются при натекании лакокрасочного материала на подложку, т. е. при увеличении смоченной площади (рис. 3.3,а), или при увеличении объема капли при неизменной площади контакта лакокрасочного материала с подложкой (рис. 3.3,б). Краевые углы натекания образуются также у передней кромки капли, находящейся на наклонной плоскости (рис. 3.3, в). Краевые углы натекания образуются при стягивании жидкости с ранее смоченной поверхности (рис. 3.3,г) при уменьшении объема капли и постоянной смоченной площади, например при испарении части объема капли (см. рис. 3.3,б) на наклонной поверхности у задней кромки капли (см. рис. 3.3,в).

Гистерезис смачивания в реальных условиях обуславливается наличием на поверхности различных препятствий, затрудняющих растекание жидкости. Такое явление получило название кинетического гистерезиса, при котором величины краевых углов зависят от длительности контакта фаз.

В результате физико-химических процессов (адсорбции, испарения, химических реакций, впитывания в подложку) также наблюдается изменение краевых углов. Изменяется объем фаз, участвующих в смачивании, и их свойства, в том числе поверхностные натяжения на границах раздела. Поэтому свойства системы при натекании и оттеkании могут меняться, что сказывается на значениях краевых углов. При проявлении физико-химического гистерезиса краевые углы также зависят от длительности контакта фаз. Поэтому влияние этой группы факторов можно свести к минимуму, варьируя длительность изменения краевых углов.

На поверхности древесины имеются неровности анатомического строения, вскрываемые при механической обработке. В результате на поверхности наблюдаются вскрытые полости сосудов, перерезанные сосуды, трахеиды и волокна либриформа, а также риски и трещины. Размер неровностей изменяется в широких пределах — от тысячных долей микрометров до нескольких миллиметров.

Шероховатость древесины характеризуется ее микрорельефом, который обычно представляет хаотичное чередование выступов и впадин. Измеряют микрорельеф с помощью

специальных приборов — профилографов, которые могут выявлять неровности до 1 мкм. Меньшие элементы выявляются с помощью интерференционных и электронных микроскопов.

Микрорельеф обычно характеризуется коэффициентом шероховатости k — отношением фактической площади поверхности (с учетом выступов и впадин) к ее проекции на горизонтальную плоскость. Площадь участка, выбираемого для определения коэффициента шероховатости, должна быть достаточно велика по сравнению с размерами отдельных неровностей, иначе коэффициент шероховатости не будет усредненной характеристикой поверхности.

Смачивание шероховатых поверхностей показано на рис. 3.4. Неровности поверхности приводят к увеличению площади фактического контакта лакокрасочного материала с твердым телом по сравнению с гладкой поверхностью в k раз. Увеличение площади фактического контакта приводит к пропорциональному увеличению поверхностного натяжения. Таким образом, поверхностные натяжения шероховатой и гладкой твердой поверхности связаны между собой следующими соотношениями:

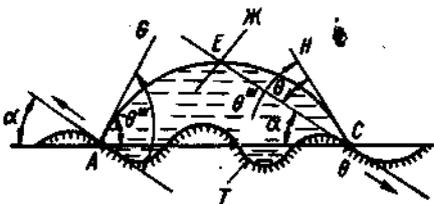


Рис. 3.4. Капля жидкости Ж на шероховатой твердой поверхности Т (стрелками показано направление движения периметра смачивания)

где $\sigma_{ТГ}'''$ и $\sigma_{ТЖ}'''$ — поверхностное натяжение твердого тела для шероховатой поверхности.

Если рассмотреть уравнение Юнга (3.1) применительно к капле на шероховатой поверхности

$$\sigma_{ТГ}''' = k \sigma_{ТГ}; \quad \sigma_{ТЖ}''' = k \sigma_{ТЖ}, \quad (3.6)$$

в состоянии равновесия, то вместо поверхностных натяжений $\sigma_{ТГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$ необходимо брать их увеличенные значения в соответствии с уравнением (3.6):

$$\cos \theta''' = \frac{\sigma_{ТГ}''' - \sigma_{ТЖ}'''}{\sigma_{ЖГ}} = k \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} = k \cos \theta_0, \quad (3.7)$$

где θ_0 и θ''' — краевые углы на гладкой и шероховатой поверхностях.

Таким образом, по уравнению (3.7) можно сделать следующие выводы. При отсутствии смачивания ($\theta_0 > 90^\circ$) увеличение шероховатости приводит к увеличению макрокраевого угла. Измеряемый статический краевой угол называют макрокраевым углом. При смачивании жидкостью материала ($90^\circ > \theta_0 > 0^\circ$) увеличение коэффициента шероховатости вызывает уменьшение макрокраевого угла θ''' . При достаточно большом коэффициенте шероховатости $> 1/\cos \theta_0$ и $\theta_0 < 90^\circ$ выполняется термодинамическое условие полного смачивания.

Критическое поверхностное натяжение смачивания. Для решения многих прикладных задач при отделке древесины важно знать, будет ли данный жидкий лакокрасочный материал смачивать данную поверхность древесины. Использование термодинамических уравнений равновесного краевого угла затруднено тем, что для большинства древесных материалов поверхностные натяжения неизвестны. Поэтому на практике прогноз смачивания выполняют по различным эмпирическим признакам, которые устанавливаются обобщением большого числа экспериментальных данных, или на основе приближенного анализа зависимости межфазного поверхностного натяжения от природы контактирующих фаз. Эмпирические признаки не универсальны, они пригодны только для определенных жидкостей и твердых тел. Поэтому при практическом использовании эмпирических признаков смачивания следует прежде всего установить основные физико-химические особенности данной системы.

Для жидкостей, в том числе лакокрасочных материалов, с поверхностным натяжением менее 100 мДж/м^2 условие смачивания $Wa > \sigma_{ЖГ}$ обеспечивается молекулярными силами. Тем не менее малая величина поверхностного натяжения жидкости $\theta_{ЖГ}$ еще не гарантирует смачивание. Необходимое и достаточное условие смачивания заключается в том, чтобы поверхностное натяжение лакокрасочного материала было меньше работы адгезии. При

этом, чем ниже поверхностное натяжение лакокрасочного материала, тем легче выполняется это условие.

При смачивании гладкой поверхности жидкостям с небольшим поверхностным натяжением наблюдается линейная зависимость $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$ (рис. 3.5).

Установлена следующая зависимость между $\theta_{нт}$ и $\sigma_{жг}$:

$$\sigma_{жг} \theta_{нт} \cos\theta_{нт} \\ \text{мДж/м}^2 \text{град}$$

Краевой угол уменьшается по мере уменьшения поверхностного натяжения жидкости, смачивающей одну и ту же поверхность. В данном случае подложка из древесины ясеня с грунтом МЧ-52 отшлифована до получения параметра $R_{Mmax} \sim 16$ мкм по ГОСТ 7016—82. При использовании жидкостей данного ряда зависимость между $\cos\theta_{нт}$ и $\sigma_{жг}$ удовлетворительно определяется линейным законом. Это означает, что при продолжении прямой $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$ до пересечения с линией, параллельной оси абсцисс, где $\cos\theta_{нт} = 1$, получим такое значение поверхностного натяжения жидкости, при котором краевой угол будет равен нулю, т. е. имеет место полное растекание жидкости. На рис. 3.5 такое значение $\sigma_{жг}$ показано пунктирной линией. Поверхностное натяжение, соответствующее полному растеканию жидкости по поверхности, когда $\theta_{нт} = 0$, $\cos\theta_{нт} = 1$, называется критическим поверхностным натяжением смачивания и обозначается $\sigma_{кр}$. Полное смачивание определяется условием $\theta_{нт} = 0^\circ$. При этом на рис. 3.5 показана связь между $\sigma_{жг}$ и $\cos\theta_{нт}$, а не самим краевым углом. Существует определенный разброс экспериментальных точек на прямой, кроме того, необходима экстраполяция прямой до пересечения с осью ординат в точке $\cos\theta_{нт} = 1$. Такая экстраполяция, когда значения краевого угла близки к 0 , не представляет собой трудности. В практике встречаются случаи, когда значения $\cos\theta_{нт}$ составляют $0,2 \dots 0,4$, в этих условиях экстраполяция прямой от $\cos\theta_{нт} = 0,3 \dots 1$ не дает точных результатов.

Все эти обстоятельства показывают, что при условности самого понятия о критическом поверхностном натяжении может быть также допущена некоторая неточность при определении его величины. Достоинство понятия о критическом поверхностном натяжении в том, что оно характеризует нижний предел смачивания, при котором жидкости не будут растекаться по твердой поверхности. Важно также то обстоятельство, что значение $\sigma_{кр}$ незначительно зависит от свойств жидкостей, характеризующих зависимость $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$, а зависит главным образом от поверхностных свойств подложки. Поэтому величина $\sigma_{кр}$ характеризует твердое тело, а не жидкую фазу.

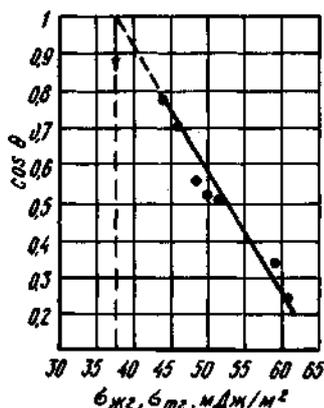


Рис. 3.5. Зависимость $\cos\theta_{нт}$ от поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ тестовой жидкости на поверхности древесины ясеня, загрунтованной лаком МЧ-52

Использование критического поверхностного натяжения смачивания целесообразно по ряду причин. Например, по величине $\sigma_{кр}$ можно сравнить смачиваемость различных лакокрасочных материалов. Из рис. 3.5 видно, что чем меньше критическое поверхностное натяжение твердого тела, тем хуже смачивание: при одном и том же поверхностном натяжении жидкости краевые углы больше на твердом теле с меньшим значением $\sigma_{кр}$.

Целесообразно использовать понятие критического поверхностного натяжения для оценки свойств подложек из древесины, загрунтованных различными полимерными материалами. Выше указывалось, что если использовать модельное представление случая, когда жидкость полностью растекается по поверхности ($\theta_{нт} = 0$ и $\cos\theta_{нт} = 1$), то уравнение Юнга (3.1) сводится к виду

$$(\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг} = 1; \quad (3.8)$$

$$\sigma_{тг} = \sigma_{жг} + \sigma_{тж}. \quad (3.9)$$

При этом величиной $\sigma_{тж}$ можно пренебречь ввиду ее малого значения по сравнению с $\sigma_{жг}$.

Таким образом, если существует жидкость, которая полностью смачивает поверхность, то ее поверхностное натяжение будет критическим, т. е. $\sigma_{жг} \sigma_{тг}$.

При всей условности этого понятия (жидкости, смачивающей полностью данную поверхность, может не существовать) оно облегчает экспериментальную оценку величин, входящих в уравнение Юнга.

Растекание лакокрасочных материалов по поверхности твердого тела. После контакта жидкого лакокрасочного материала с твердой поверхностью происходит его растекание, характеризуемое увеличением площади контакта лакокрасочного материала с поверхностью твердого тела и изменением краевого угла от 180° до θ_0 . Динамические краевые углы θ_d зависят от длительности контакта твердого тела с лакокрасочным материалом. Скорость растекания можно охарактеризовать производной $d\theta_d / dt$.

При полном смачивании, когда краевые углы не устанавливаются, растекание удобно характеризовать скоростью перемещения линии (периметра) смачивания по твердой поверхности или изменением площади, смоченной лакокрасочным материалом. Скорость растекания зависит от соотношения движущих сил и сил сопротивления.

Движущей силой растекания является уменьшение свободной поверхностной энергии при изменении межфазных площадей контакта трех фаз (жидкой, твердой и газообразной) от начального до равновесного состояния. Препятствуют растеканию инерция лакокрасочного материала и его вязкость.

Если лакокрасочный материал растекается по гладкой однородной поверхности и капля все время имеет форму сферического сегмента (рис. 3.1), то движущая сила, отнесенная к единице длины периметра смачивания, будет равна

$$\Delta\sigma = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) - \sigma_{жг} \cos \theta_d.$$

При ограниченном смачивании из уравнения Юнга (3.1) $\sigma_{тг} - \sigma_{тж} = \sigma_{жг} \cos \theta_0$. Отсюда движущая сила растекания при ограниченном смачивании гладкой однородной поверхности равна

$$\Delta\sigma = \sigma_{жг} (\cos \theta_0 - \cos \theta_d). \quad (3.10)$$

При смачивании шероховатой поверхности в уравнении (3.10) вместо угла θ_0 нужно ввести равновесный краевой угол θ''' , определяемый по уравнению (3.7).

При полном смачивании после того, как капля превратится в практически плоский жидкий слой, движущая сила растекания на гладкой твердой поверхности

$$\Delta\sigma = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг}): \quad (3.11)$$

В некоторых случаях значительные изменения движущей силы растекания вызывают другие факторы: уменьшение потенциальной энергии капли при понижении ее центра тяжести, изменение поверхностных натяжений вследствие химических и физико-химических взаимодействий между веществами, которые участвуют в смачивании.

В зависимости от природы движущих сил различают неравновесное и равновесное (квазистатическое) растекание.

При неравновесном растекании все три поверхностных натяжения на границах фаз не изменяются во время смачивания. Движущая сила определяется в основном уменьшением свободной поверхностной энергии системы при изменении площадей контакта между фазами. Краевые углы в каждый момент времени отличаются от равновесного.

При равновесном (квазистатическом) растекании хотя бы одно из поверхностных натяжений изменяется в результате какого-либо физико-химического процесса (адсорбции, растворения, химической реакции). Если эти изменения происходят относительно медленно, то краевые углы в каждый момент времени будут квазиравновесными, т. е. их значения определяются термодинамическим уравнением Юнга (3.1), в которое входят поверхностные натяжения на границах фаз в этот же момент времени.

Сопротивление процессу растекания можно разделить на две составляющие:

- 1) сопротивление, которое сосредоточено непосредственно возле линии смачивания (кинетическое сопротивление);
- 2) сопротивление в объеме растекающегося лакокрасочного материала.

Кинетический режим реализуется на начальной стадии растекания, когда расстояние от места начального соприкосновения лакокрасочного материала с твердой поверхностью до

линии смачивания невелико. При удалении периметра смачивания от центра капли возрастает сопротивление движению лакокрасочного материала и кинетический режим сменяется гидродинамическим. Вследствие кратковременности кинетического режима при его изучении необходимо применять высокоскоростную фоторегистрацию.

В технологических процессах отделки важно регулировать скорость растекания лакокрасочных материалов по поверхности древесины различными методами: ультразвуковых колебаний, использованием поверхностно-активных веществ, подогревом подложек, предварительным нанесением жидких грунтовок и т. д. Влияние этих воздействий зависит от природы лакокрасочного материала, свойств подложек и окружающей среды, а также от режима и механизма растекания.

Важным фактором, влияющим на скорость растекания, является микрорельеф твердой подложки. Поскольку движущая сила растекания растет с увеличением коэффициента шероховатости (3.7) и (3.10), можно ожидать, что на более шероховатых поверхностях скорость растекания будет больше, чем на гладких. Особое значение в этом случае приобретает ориентация микровыступов. Царапины, параллельные направлению течения лакокрасочного материала, ускоряют растекание, тогда как поперечные царапины вызывают его замедление. При хаотическом расположении царапин с глубиной 10 ... 20 мкм скорость растекания, как правило, увеличивается на 50 %.

Однако наблюдаются и противоположные эффекты — замедление растекания на шероховатых поверхностях по сравнению с гладкими. Вероятно, уменьшение средней скорости растекания связано с задержкой периметра смачивания возле микровыступов.

Регулирование скорости растекания нагревом лакокрасочного материала или подложки основано на том, что поверхностное натяжение лакокрасочного материала уменьшается при повышении температуры.

Создание постоянного градиента температуры на поверхности древесины вызывает различие поверхностного натяжения лакокрасочного материала в результате неравномерного его нагрева: у подложки температура выше, чем в верхнем слое. В результате на разных участках лакокрасочного материала возникает движущая сила растекания, которая пропорциональна градиенту поверхностного натяжения в данном слое. Поэтому возникает поток жидкости, смачивающей поверхность с опережением к основной массе растекающего лакокрасочного материала. Этот эффект получил название термокапиллярного.

Явление, напоминающее термокапиллярный эффект, может быть реализовано при растекании одного лакокрасочного материала ($Ж_1$) по поверхности другого лакокрасочного материала ($Ж_2$).

Термодинамическое условие растекания одной жидкости по поверхности другой аналогично условию полного смачивания гладкой поверхности твердого тела (см. рис. 3.1) :

$$\sigma_{ж_2г} > \sigma_{ж_1г} + \sigma_{ж_1ж_2}, \quad (3.12)$$

где $\sigma_{ж_1г}$, $\sigma_{ж_2г}$ — поверхностные натяжения жидкостей на границе с окружающим воздухом; $\sigma_{ж_1ж_2}$ — поверхностное натяжение на границе раздела жидкостей.

Для анализа смачивания жидких поверхностей используют коэффициент растекания

$$S = \sigma_{ж_2г} - \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_1ж_2}. \quad (3.13)$$

Можно также выразить коэффициент растекания через работу адгезии W_a и когезии W_k :

$$w = w_a - w_k.$$

Если коэффициент растекания $S = 0$, происходит полное смачивание: капля растекается по жидкой подложке. При $S < 0$ капля приобретает краевой угол, определяемый по уравнению

$$\cos \theta_0 = (\sigma_{ж_2г}^2 - \sigma_{ж_1г}^2 - \sigma_{ж_1ж_2}^2) / 2\sigma_{ж_1г}\sigma_{ж_2г}. \quad (3.14)$$

Поверхностное натяжение $\sigma_{ж_1ж_2}$ может значительно измениться во время контакта жидкостей, поэтому при определении коэффициента растекания обычно ориентируются на конечное состояние равновесия на межфазной поверхности раздела жидкостей, иначе говоря, определяют коэффициент растекания на конечной стадии S_k .

Для прогнозирования характера контактного взаимодействия жидкостей используется также критическое поверхностное натяжение жидкости-подложки $\sigma_{кр}$. Для этого устанавливают

зависимость коэффициента растекания β от поверхностного натяжения жидкостей, относящихся к одному гомологическому ряду. Обычно при этом наблюдается линейная зависимость. Экстраполяция прямой этой зависимости до пересечения с прямой $S_K = 0$ (момент, соответствующий переходу от ограниченного смачивания к полному) дает значение a . Данную жидкую подложку полностью смачивают жидкости, поверхностное натяжение которых $\sigma_{жст} < \sigma_{кр}$. По этому методу нет необходимости в измерении краевых углов капель на поверхности жидкости, что бывает затруднительно, так как величина таких краевых углов невелика и можно найти значение $\sigma_{кр}$ для различных жидкостей-подложек,

Хотя термодинамические условия полного растекания для жидких и твердых подложек одни и те же, процессы растекания во многом различаются. Прежде всего, резко отличаются начальные условия контакта. В момент соприкосновения капли с жидкостью поверхность подложки может сильно прогнуться. Искривление подложки приводит к возникновению колебаний поверхностного слоя, амплитуда и частота которых зависит от поверхностного натяжения и вязкости жидкости-подложки.

Растекание лакокрасочных материалов по поверхности предварительно нанесенных на древесину жидких грунтующих составов реализуется в промышленности в технологическом процессе, получившем название "мокрое по мокрому".

Управление смачиванием лакокрасочных материалов с помощью поверхностно-активных веществ. Последние достижения в области физической химии привели к созданию новых научных направлений. Одно из них — это наука о получении материалов с нужными для технологии свойствами. Все большее значение при решении задач направленного изменения свойств материалов приобретают добавки —особого рода вещества, называемые поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Основное свойство ПАВ (это выражено и в их названии) заключается в том, что молекулы их способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая ее поверхностное натяжение. Большинство современных методов управления смачиванием в различных технологических процессах, в том числе и в технологии отделки, основано на применении соответствующих ПАВ.

Влияние ПАВ на смачивание определяется прежде всего способностью их резко изменить условия молекулярного взаимодействия контактирующих фаз, если предоставить поверхности возможность адсорбировать на себя слой ПАВ толщиной в одну молекулу. Тончайший мономолекулярный слой ПАВ образуется самопроизвольно) без всякой затраты работы извне. Молекулы ПАВ, как и молекулы любых веществ, находясь в состоянии непрерывающегося беспорядочного теплового движения, достигают данной поверхности, адсорбируются на ней, вызывая понижение свободной поверхностной энергии.

Равномерно распределяясь по поверхности, эти молекулы образуют мономолекулярный слой, достаточно плотный, если вещество имеется в достаточном, хотя и очень малом количестве. При этом концентрация, т. е. относительное содержание ПАВ в поверхностном слое, может быть очень велика при относительно небольшом количестве его в объеме окружающей среды.

Значительные изменения, которые могут происходить при покрытии поверхности слоем ПАВ, могут быть объяснены прежде всего природой самого ПАВ. ПАВ — обычно органические вещества, т. е. производные углеводов. Молекулы таких веществ состоят из двух частей, противоположных по своей природе и свойствам. На одном конце молекулы находится полярная гидрофильная группа, которая является источником сильных молекулярных взаимодействий, а потому хорошо растворима в воде. Вторая часть молекулы образована достаточно длинной углеводородной (парафиновой) цепью, что указывает на неполярность этой части молекулы ПАВ, ее гидрофобность, практическую нерастворимость в воде.

Источником поверхностной активности является углеводородная цепь: чем она длиннее, тем выше поверхностная активность. Сама адсорбция при этом носит "пассивный" характер и сводится к выталкиванию углеводородной цепи (неполярной группы) молекулы из раствора. Влияние ПАВ на смачивание во многом зависит от того, на какой поверхности раздела фаз, участвующих в смачивании, происходит их адсорбция. На практике встречаются следующие случаи.

1. Адсорбция на поверхности твердого тела осуществляется заранее, до соприкосновения подложки с лакокрасочным материалом. Предварительная адсорбция ПАВ на твердой поверхности может происходить из газа, но чаще адсорбируются ПАВ, растворенные в жидкости. Адсорбционные слои ПАВ могут резко изменить (модифицировать) поверхностные свойства подложки и соответственно изменить ее поверхностное натяжение. В результате может качественно измениться характер контактного взаимодействия данного материала со смачивающей жидкостью. Возможен, например, переход от смачивания (при контакте с необработанной поверхностью) к несмачиванию (после адсорбирования на нее слоя ПАВ). На практике этот метод управления смачиванием используется в тех случаях, когда по каким-либо причинам нельзя влиять заранее на поверхностные свойства жидкости.

2. Адсорбция ПАВ на поверхности лакокрасочного материала, происходящая до начала ее контакта с твердым телом. Для этой цели заранее растворяют ПАВ в лакокрасочном материале. В результате происходит снижение поверхностного натяжения лакокрасочного материала $\sigma_{тж}$ и как следствие изменение краевого угла при контакте раствора с твердым телом. Этот метод применяется в тех случаях, когда нельзя заранее изменить поверхностные свойства твердого тела.

3. Адсорбция веществ, растворенных в лакокрасочных материалах, на поверхности твердого тела во время смачивания. В результате изменяется межфазное поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$. Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел весьма широко используется в технологии отделки.

Таким образом, влияние ПАВ на смачивание определяется в значительной мере физико-химическими закономерностями адсорбции ПАВ из растворов на поверхностях раздела фаз, участвующих в смачивании.

Как уже отмечалось, механизм действия ПАВ основан на "выталкивании" углеводородных участков молекул из растворов на поверхность. Поскольку для растворения ПАВ в лакокрасочной технологии используются органические растворители, то к ПАВ, естественно, предъявляются специфические требования. При адсорбции ПАВ из органических растворителей она носит уже не "пассивный" характер, а ПАВ активно притягивается к поверхности адсорбента. Несмотря на то, что общие закономерности адсорбции из раствора сохраняются, необходимо учитывать ряд особенностей. Основная из них заключается в том, что на твердой поверхности, наряду с молекулами растворенного ПАВ, могут одновременно адсорбироваться и молекулы растворителя. Другой осложняющий фактор — возможное взаимодействие молекул ПАВ и растворителя.

Важной задачей при использовании ПАВ в качестве модифицирующей добавки, улучшающей смачивание лакокрасочных материалов, является количественная оценка смачивающей способности ПАВ. Для решения этой задачи может быть использован способ оценки смачивающей способности по концентрации ПАВ и представления о критическом поверхностном натяжении смачивания $\sigma_{кр}$. При растворении ПАВ поверхностное натяжение на границе лакокрасочный материал — воздух постепенно уменьшается. Когда оно снизится до величины $\sigma_{тж} = \sigma_{кр}$, раствор будет полностью смачивать поверхность твердого тела, у которого критическое поверхностное натяжение смачивания равно $\sigma_{кр}$. Минимальная концентрация ПАВ, при которой достигается полное смачивание подложки, выбранной в качестве эталона, представляет количественную характеристику смачивающей способности ПАВ: чем ниже концентрация, тем эффективнее данное вещество влияло на смачивание. В рамках этой схемы переход от ограниченного смачивания (равновесный краевой угол $\theta > 0^\circ$) к полному смачиванию происходит потому, что при определенной концентрации, зависящей от природы ПАВ, на поверхности лакокрасочный материал — воздух формируется насыщенный мономолекулярный слой, в котором молекулы ПАВ ориентированы своими полярными группами в сторону жидкости, а неполярными углеводородными цепями направлены в сторону воздуха. Насыщенный монослой ПАВ вызывает своеобразную "гидрофобизацию" лакокрасочного материала. При контакте такого раствора с низкоэнергетической твердой поверхностью (покрытой грунтом древесиной) ориентация молекул ПАВ на поверхности лакокрасочного материала не изменится. Поэтому поверхностное натяжение a_n на границе раствора с твердой поверхностью может быть весьма

малым: соприкасающиеся слои близки по своей молекулярной природе и в результате создаются условия для полного смачивания.

При использовании этого метода количественной оценки смачивающей способности органических ПАВ важно правильно подобрать эталонную твердую поверхность. Прежде всего надо обеспечить выполнение условия $\sigma_{кр} > \sigma_{жг(т,п)}$, где $\sigma_{жг(т,п)}$ – минимальное поверхностное натяжение, которое может быть достигнуто на границе жидкость — воздух при растворении данного ПАВ.

Таким образом, применение ПАВ позволяет изменить статические краевые углы. Вместе с тем ПАВ оказывает сильное влияние не только на конечные (статические) краевые углы, но и на скорость растекания лакокрасочных материалов по поверхности твердых тел. Необходимость в управлении скоростью смачивания возникает во многих случаях, особенно при использовании быстроотверждающих систем на основе лучистых видов энергии.

Влияние ПАВ на скорость смачивания можно объяснить снижением поверхностного натяжения лакокрасочного материала на границе с воздухом. Однако во многих случаях большую роль играют и другие физико-химические процессы (испарение ПАВ вблизи периметра смачивания, диффузия ПАВ из объема раствора к его поверхности), которые могут оказать значительное влияние на скорость смачивания.

Одной из проблем в технологии отделки является формирование тонких пленок при большой скорости их нанесения. Существенное влияние на процесс образования покрытия может оказать применение ПАВ, растворенных в растворителе, имеющем большую летучесть, чем основной растворитель. Если такие ПАВ ввести в лакокрасочные материалы и наносить их по методу "мокрое по мокрому" так, что первый слой жидкости по количеству будет значительно меньше второго, то скорость образования покровного слоя будет выше. Объясняется это тем, что концентрация ПАВ в первичной пленке уменьшается более резко (из-за малой ее толщины). Поэтому при одинаковой скорости испарения ПАВ поверхностное натяжение первичного слоя будет больше, чем вторичного. В результате возникающей разности в поверхностных натяжениях происходит течение слоя с большей скоростью, чем первого.

Реология лакокрасочных материалов и пленок на их основе

Формирование и качество лакокрасочных покрытий во многом зависит от свойств исходных материалов, к которым предъявляются следующие требования: при рабочей вязкости возможно больший сухой остаток; возможность тонкослойного распределения на покрываемой поверхности; хорошая адгезия к древесине и смежным слоям покрытия; быстрое отверждение (высыхание) на поверхности изделия. Они должны образовывать покрытия, обладающие комплексом требуемых технических свойств.

Наиболее полно удовлетворяют этим требованиям жидкие материалы. Жидкие лакокрасочные системы делятся на составы, не содержащие летучих компонентов и изготавливаемые на основе жидких мономеров, олигомеров или полимеров, наносимых в состоянии расплава, так называемые 100 %-ные лаки и краски, и составы, содержащие летучие компоненты и представляющие собой растворы, водные дисперсии или органо-дисперсии твердых полимеров и олигомеров. Летучие компоненты — вода и органические растворители — выполняют функции "агентов ожижения" и существенно влияют на технологические приемы получения покрытий, их свойства, экономику и экологию производства.

При технологической оценке свойств исходных жидких материалов наибольшее значение имеют поверхностное натяжение, скорость отверждения и вязкость.

Вязкость лакокрасочных материалов, как и вязкость любых жидкостей, определяется внутренним трением, возникающим между их слоями при перемещении под действием внешних сил.

При формировании защитно-декоративных покрытий на поверхности древесины в зависимости от метода нанесения и условий окружающей среды применяют лакокрасочные материалы с различной вязкостью. В любом случае равномерное распределение по поверхности, впитывание в поры древесины, образование натеков и пузырей зависит от способности жидких лакокрасочных материалов течь. Науку, изучающую закономерности деформирования и течения вещества, называют реологией.

Течение неструктурированных жидкостей, например воды, органических растворителей, может быть описано уравнением Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (3.15)$$

где τ — касательное напряжение (напряжение сдвига), возникающее в жидкости при ее течении;

η — динамический коэффициент вязкости;

dv/dx — градиент скорости (изменение скорости в направлении, перпендикулярном направлению движения жидкости).

Неструктурированные жидкости, характеризуемые постоянной вязкостью в широком диапазоне напряжений и скоростей сдвига (рис. 3.6, кривая 1), называются ньютоновскими. Угол наклона линии определяет коэффициент вязкости: $\text{ctg}\varphi = \eta$. Чем меньше φ тем выше вязкость жидкости.

Лакокрасочные материалы по своему реологическому поведению существенно отличаются от ньютоновских жидкостей. В зависимости от физической природы (раствор, слабо- или сильнонаполненная дисперсия) и степени проявления взаимодействующих сил они характеризуются разными видами течения (см. рис. 3.6, кривые 2 и 3). Наиболее типичными для них являются пластическое и псевдопластическое течения, связанные с различной степенью структурообразования в массе материала. Угол наклона касательных в разных точках этих кривых увеличивается с ростом напряжения, следовательно, вязкость их уменьшается.

У многих лакокрасочных материалов, содержащих наполнители и пигменты, течение начинается лишь при достижении напряжения некоторой критической величины τ , называемой предельным напряжением сдвига (пределом текучести). При малых напряжениях ($\tau < \tau_{кр}$) такая жидкость пластически не течет, не деформируется. Градиент скорости при этом равен нулю, а коэффициент вязкости стремится к бесконечности. Это значит, что такую жидкость можно рассматривать как твердое тело, а течение ее следует понимать не как деформацию текучести, а как перемещение недеформируемого твердого тела в целом.

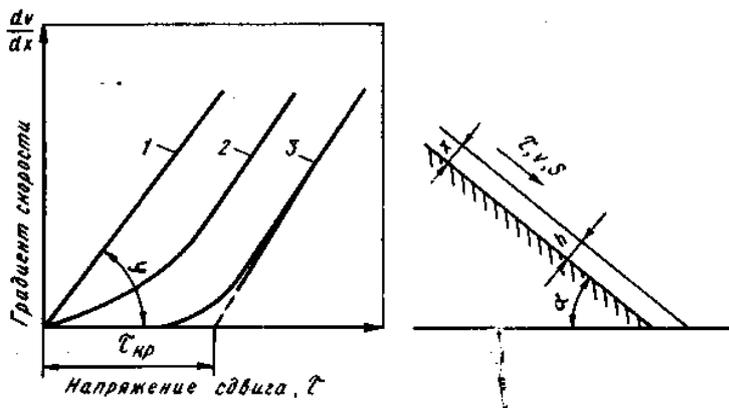


Рис. 3.6. Кривые течения жидкостей: 1 — ньютоновское течение; 2 — псевдопластическое течение; 3 — пластическое течение

Рис. 3.7. Схема слоя лакокрасочного материала на наклонной подложке

При напряжениях, больших предела текучести ($\tau > \tau_{кр}$), в жидкости развивается пластическое течение. Если это течение происходит при постоянном коэффициенте вязкости, то зависимость между напряжением и градиентом скорости имеет вид:

$$\tau = \tau_{кр} + \eta \frac{dv}{dx}. \quad (3.16)$$

Такие материалы представляют собой типичные бингамовские тела.

Описание свойств жидкостей уравнением (3.16) соответствует упрощенным представлениям о механизме их течения. Реальные лакокрасочные материалы, изготовленные на основе полимеров (нитроцеллюлозные, перхлорвиниловые, полиакрилатные, полиэфирные и др.), при отсутствии в их составах тиксотропных добавок имеют малую степень тиксотропии, однако для них также свойственно проявление структуры и значительное отклонение от

ньютоновских жидкостей в реологическом поведении. При скоростях сдвига до 10^5 с^{-1} они ведут себя, как псевдопластические жидкости (рис. 3.6, кривая2) и их истечение подчиняется закону, описываемому уравнением

$$\tau = \eta \left(\frac{dv}{dx} \right)^n, \quad (3.17)$$

где n — показатель, характеризующий степень отклонения от линейной зависимости (для большинства лаков и эмалей $n = 1,0 \dots 1,2$).

При дальнейшем увеличении dv/dx вязкость псевдопластических жидкостей становится постоянной. Именно она и принимается за показатель текучести материала как $\eta_{\text{эф}}$. (см. рис. 3.6, кривая3).

В практических условиях при получении покрытий часто требуется уменьшить вязкость расплавов и растворов. Это достигается применением соответствующих растворителей, разбавителей, пластификаторов, модификаторов или нагреванием.

Влияние реологических особенностей лакокрасочных материалов особенно ярко проявляется при нанесении их на вертикальные поверхности или поверхности, расположенные под определенным углом к линии горизонта (рис. 3.7).

Величина напряжения сдвига, действующая в слое лакокрасочного материала, определяется силой тяжести слоя на 1 см^2 площади. Напряжения сдвига в любой точке слоя можно выразить по рис. 3.7.

$$\tau = \rho g (h - x) \sin \alpha,$$

где ρ — плотность материала; g — ускорение силы тяжести; x — переменная координата по толщине слоя h ; α — угол наклона подложки к горизонту.

Наибольшие напряжения сдвига действуют на вертикальной подложке ($\alpha = 90^\circ$), поэтому на них возникает опасность образования натеков, особенно при медленно высыхающих материалах, нанесенных толстыми слоями. Зависимость τ от x обуславливает изменение градиента скорости в слое dv/dx и скорости стекания по толщине слоя.

Для ньютоновских систем градиент скорости прямо пропорционален действующему напряжению сдвига и обратно пропорционален вязкости системы:

$$\frac{dv}{dx} = \rho g (h - x) / \eta. \quad (3.18)$$

Наибольшее значение dv/dx будет у подложки при $x = 0$ и нулевое значение на поверхности самого слоя при $x = h$. Интегрируя уравнение (3.18) при граничном условии $v = 0$ и $x = 0$, получим скорость стекания в точке x слоя h :

$$v = \rho g (hx - x^2 / 2) / \eta. \quad (3.19)$$

Отсюда следует, что максимальная скорость стекания по поверхности слоя при $x = h$

$$v_{\text{max}} = \rho g h^2 / 2\eta. \quad (3.20)$$

Лакокрасочные материалы с плохо подобранной вязкостью трудно наносить, что приводит к возникновению дефектов покрытий. Необходимо строго контролировать вязкость лакокрасочных материалов перед нанесением.

Рабочую вязкость лакокрасочных материалов определяют с помощью вискозиметра ВЗ-246 по ГОСТ 9070—75. Таким образом, определяют так называемую условную вязкость. Для определения реологических свойств жидких лакокрасочных материалов рекомендуется использовать ротационные вискозиметры: эластовискозиметр Михайлова, реоадгезиметр РА-2, вискозиметр с коаксиальными цилиндрами (прибор Шведова), прибор Вейлера-Рибиндера.

Релаксационные явления в полимерах. В результате формирования защитно-декоративного покрытия получают пленки, хорошо сохраняющие свою форму в процессе эксплуатации. Особенностью получения лаковых покрытий в отличие от распространенных методов переработки полимеров является не перевод полимеров в вязкотекучее состояние и придание им именно в этом состоянии определенной формы, а их предварительное растворение. Приданная форма покрытия закрепляется удалением растворителя и сохраняется хорошо тогда, когда деформации полимера необратимы.

Деформационные свойства полимеров обусловлены строением их молекулярных цепей и физическим состоянием. Для аморфных полимеров различают следующие виды деформации: гуковская упругость, обусловленная растяжением валентных связей, величины деформации крайне малы, материал ведет себя как стекло; высокоэластичность, обусловленная подвижностью, гибкостью цепей, деформация носит обратимый характер; вязкое течение, обусловленное скольжением цепей относительно друг друга; вязкоупругость, сочетающая вязкое течение и высокую эластичность и объединяющая необратимую и обратимую деформации. Этот вид деформации наиболее типичен для полимеров.

Во всех случаях под деформацией понимают изменение формы полимерного материала (тела) под действием внешних сил. Материалы, способные к обратным деформациям, называют упругими, или эластичными. При остаточной деформации после прекращения действия сил вновь приобретенная форма сохраняется. Такой материал называют пластическим. Деформация может быть обратимой частично.

Вид деформации определяется физическим состоянием полимеров: в стеклообразном состоянии полимеру свойственна упругая деформация, высокоэластическом — высокоэластичная, в вязкотекучем — пластическая, или вязкое течение.

Любой процесс деформации полимера можно рассматривать как переход из равновесного состояния в неравновесное. Так, если приложить к образцу полимера растягивающее усилие, равновесие образца нарушается, и те равновесные конформации его макромолекул, которые существовали в момент, предшествующий нагружению, теперь уже оказываются неравновесными. Следовательно, процесс деформации на молекулярном уровне мы можем определить как процесс изменения конформации макромолекул под действием поля напряжения и теплового движения сегментов и переход от более свернутых конформации к менее свернутым.

Поведение кристаллических полимеров при деформации отличается от поведения аморфных полимеров тем, что при действии нагрузки в них могут происходить фазовые превращения (плавление и рекристаллизация), образующиеся при этом кристаллические структуры оказываются более устойчивыми к данному виду напряжения. Так, при растяжении полимеров внезапно образуется участок со значительно уменьшенным поперечным сечением — "шейкой". Разрушение при этом не происходит.

Все явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным под действием теплового движения, называются релаксационными. Сам процесс перехода из одного состояния к другому совершается не мгновенно, а требует для своего протекания определенного промежутка времени, тем большего, чем ниже температура окружающей среды, выше молекулярная масса сегмента и больше силы межмолекулярного взаимодействия. Скорость релаксационных процессов характеризуется длительностью релаксации.

Наиболее легко релаксационные процессы протекают у полимеров в вязкотекучем и высокоэластическом состояниях (длительность релаксации $1(\Gamma^4 \dots 1\Gamma^8\text{с})$). Но релаксация напряжений на уровне звеньев, молекул и надмолекулярных образований может медленно протекать и в стеклообразном, и в кристаллическом состоянии полимера. Если один конец пленки из полимера закрепить, а к другому концу подвесить постоянный груз, то с течением времени образец будет удлиняться, как это показано на рис. 3.8.

Если испытывают линейный полимер, не содержащий поперечных химических связей, то после быстрого удлинения наступит период изменения деформации с постоянной скоростью, который может продолжаться неограниченно долго вплоть до разрыва образца (кривая 1). Если испытывают сшитый поперечными связями полимер, то после начального роста деформации ее величина стремится к некоторому пределу, тем большему, чем меньше поперечных связей в полимере и чем больше приложенный груз (кривая 2). Увеличение деформации полимера под действием постоянной нагрузки называют ползучестью.

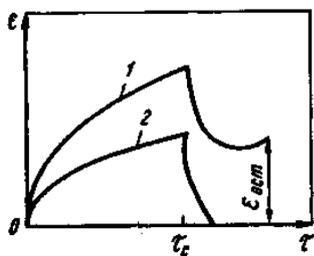
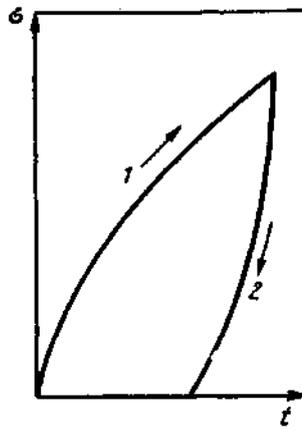
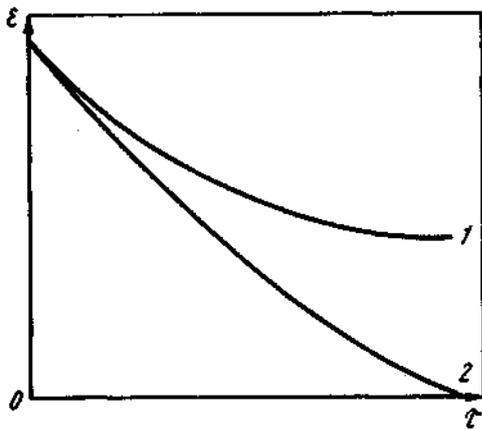


Рис. 3.8 Кривые ползучести полимеров под действием постоянной нагрузки: 1 — несшитого; 2 — сшитого поперечными



химическими
связями. Ползучесть имеет
релаксационную природу.
Факторы, уменьшающие
длительность релаксации
макромолекул (отсутствие
полярных групп, сильное
межмолекулярное
взаимодействие, линейность
неполярных молекул, их
большая гибкость,
интенсивное тепловое
движение сегментов),

способствуют увеличению скорости ползучести.

Рис. 3.9. Релаксация напряжения в полимерах: 1 — сшитом поперечными химическими связями; 2 — не сшитом

Рис. 3.10. Петля гистерезиса аморфного полимера: 1 — нагрузка; 2 — разгрузка

В сшитом образце макромолекулы после частичного выпрямления не могут перемещаться относительно друг друга, поэтому удлинение образца достигает предела. Если в момент времени t_0 снять груз, то растянутый образец начнет сокращаться. Образец 1 не примет первоначальных размеров вследствие необратимой деформации течения. Образец 2 полностью восстановит свою форму, поскольку необратимые деформации отсутствуют, а скругление макромолекул произойдет в результате теплового движения. Рассмотренные явления называют релаксацией деформации.

Познакомимся теперь с другим видом релаксации — релаксацией напряжения при постоянной деформации образца. Если образец аморфного полимера быстро растянуть и закрепить в этом положении, то можно проследить за изменением напряжения в образце с течением времени. Для этого один из концов образца соединяют с динамометром. Характер изменения напряжений в образцах полимеров приведен на рис. 3.9.

Падение напряжения связано с тем, что вытянутые в направлении растяжения макромолекулы не приняли в результате быстрого растяжения равновесных конформаций, а с течением времени под действием теплового движения они переходят в еще более вытянутое положение. В результате напряжение уменьшается до некоторой величины.

Если полимер не сшит поперечными химическими связями, то в результате того же теплового движения макромолекулы стремятся принять наиболее вероятную свернутую конформацию, соответствующую данной температуре, и происходит их перемещение относительно друг друга. После релаксации напряжение в образце падает до нуля. Макромолекулы примут ту же форму, какая была до деформации.

В образце 1, содержащем макромолекулы, связанные химическими связями, которые не разрушаются в процессе деформации, напряжение падает до некоторого равновесного значения, поскольку молекулы не могут принять ту же форму, какая была до деформации. Этому мешает наличие сшивок, исключаящее перемещение макромолекул относительно друг друга.

Из механических релаксационных процессов, наряду с ползучестью, имеет важное практическое значение упругий гистерезис. Он обусловлен отставанием реакции полимера на изменение внешних напряжений. В результате деформационные кривые, полученные при увеличении и снятии напряжения, не совпадают (рис. 3.10). В условиях циклического воздействия нагрузок в полимере накапливается тепловая энергия, приводящая к разогреванию полимера и способствующая деструкции полимерных цепей.

При рассмотрении механических свойств полимеров протеканием релаксационных процессов можно пренебречь, если в полимерах преобладают упругие гуксовские деформации, например в стеклообразном состоянии. Однако в большинстве случаев полимеры эксплуатируются в широком температурном интервале, и знание релаксационных свойств полимера необходимо.

Для изучения поведения полимеров при деформации используют механические модели, состоящие из идеальной упругой пружины (упругий элемент), демпфера-поршня, погруженного в вязкую жидкость (вязкий элемент), и систему замкнутых уравнений, определяющих напряженно-деформативное состояние материала.

Простейшей моделью является модель упруговязкого тела, предложенная Максвеллом. Она состоит из последовательно соединенных упругого и вязкого элементов (рис. 3.11). После приложения силы упругий элемент мгновенно срабатывает, а затем в течение всего времени действия силы развивается вязкое течение, возникает необратимая часть общей деформации, тогда как упругий элемент (пружина) полностью восстанавливает исходную форму.

Релаксация напряжения за время τ для модели описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}, \quad (3.21)$$

где σ_0 — напряжение в момент приложения силы; τ — длительность релаксации (промежуток времени, в течение которого параметр x , характеризующий отклонение системы в момент времени t от статического равновесия, уменьшится по сравнению с его начальным значением в e раз).

Зависимость деформации ϵ от длительности τ при постоянном напряжении приведена на рис. 3.11, б, где τ_p соответствует моменту снятия напряжения σ .

Среди множества многоэлементных моделей наиболее качественно описывает поведение полимеров при деформации четырехэлементная модель (рис. 3.12). Реологическое уравнение для такой модели записывается в интегральной форме:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \frac{1}{\eta'} \int_0^t e^{-\frac{E'(t-\tau)}{\eta}} \sigma(\tau) d\tau + \frac{1}{\eta} \int_0^t \sigma(\tau) d\tau,$$

Где $\epsilon(t)$ — относительная деформация в момент времени t ; $\sigma(t)$ — напряжение, действующее в момент времени t ; t — текущее время; E, E', η, η' — упругие (E) и вязкие (η) константы модели.

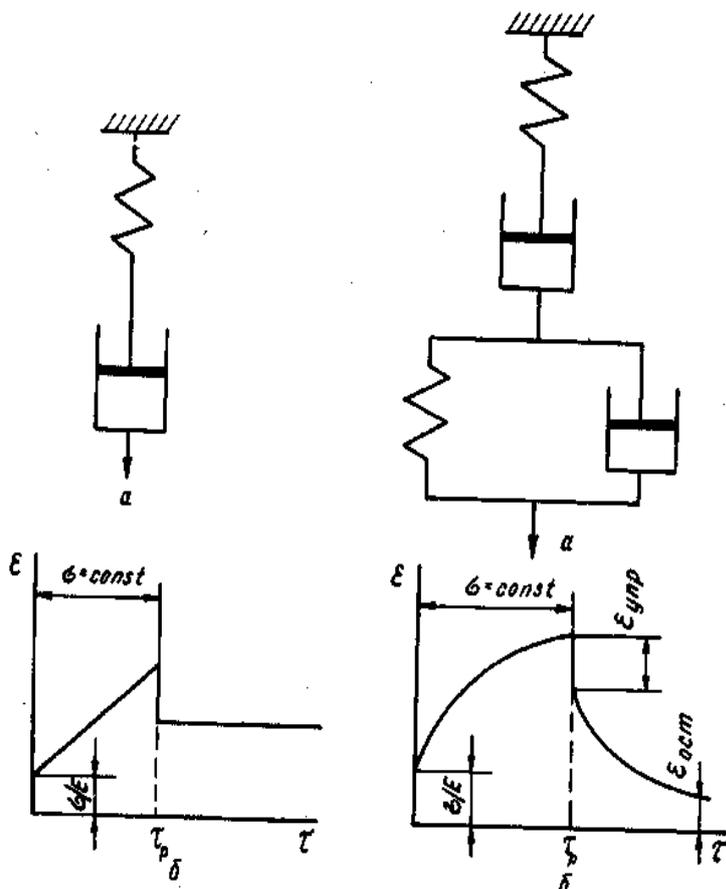


Рис.3.11. Модель упруговязкого тела Максвелла (а) и закономерности ее деформирования при $a = \text{const}$ (б)

Рис.3.12. Обобщающая механическая модель (а) и закономерности ее деформирования при $a = \text{const}$ (б)

Слагаемые в формуле описывают отдельные виды деформации: упругую, высокоэластическую, вязкое течение. Закономерности деформирования показаны на рис.3.12,б.

Тема 2.2. Адгезия. Химическая, механическая, диффузионная, теории адгезии. Адгезивы и субстрат. Особенности взаимодействия.

Теории адгезии

Адгезией (или прилипанием) называют сцепление двух приведенных в контакт поверхностей различных по своей природе материалов. При склеивании поверхностей различных полимерных тел возникают связи, природа которых может быть различной. Возникновение связей между склеиваемыми или свариваемыми поверхностями происходит во времени и определяется механизмом адгезии. В процессе склеивания двух полимерных поверхностей с течением времени происходит увеличение истинной поверхности контакта и числа связей, соединяющих контактируемые поверхности. Связи, обеспечивающие адгезию полимерного тела с другим (полимерным, металлическим и т. д.) телом, могут быть обусловлены как межмолекулярным взаимодействием, так и силами главных химических валентностей.

После приведения тела в контакт одновременно начинают развиваться три процесса: увеличение размеров истинной поверхности контакта, диффузия и возникновение адгезионных связей. Увеличение истинной поверхности контакта может происходить в силу ряда различных причин таких, как затекание одного тела, находящегося в жидком состоянии, в поры и микродефекты другого, развитие высокоэластической или вынужденноэластической деформации.

Предложено несколько теорий адгезии. Вокруг них было много споров, связанных, вероятно, с переоценкой их достоинств. В большинстве теорий рассматривается образование адгезионной связи. Хотя в каждой теории утверждается, что она объясняет явление адгезии, в действительности же любая из предложенных теорий имеет дело лишь с одним определенным аспектом сложного явления. Таким образом, объединенная теория была бы более корректной и полезной. В настоящее время известны механическая теория, адсорбционная, электрическая, диффузионная, химическая, электрорелаксационная теория адгезии, а также некоторые другие концепции, по-разному трактующие механизм адгезии.

Ниже будут рассмотрены некоторые наиболее обоснованные теории адгезии.

Адсорбционная теория адгезии

Адсорбционная теория (называемая также адсорбционно-молекулярной, или молекулярной) рассматривает адгезию как результат проявления сил молекулярного взаимодействия между контактирующими молекулами адгезива и субстрата. Поэтому важно, чтобы адгезив и субстрат обладали полярными функциональными группами, способными к взаимодействию, как это следует из правила полярности. Высокая адгезия не может быть достигнута между полярным субстратом и неполярным адгезивом или между неполярным субстратом и полярным адгезивом.

Адсорбционная теория адгезии делит процесс образования адгезионной связи на две стадии. Первая стадия - «транспортирование» молекул адгезива к поверхности субстрата. Повышение температуры и давления, введение пластификатора, применение растворителей - все эти факторы облегчают протекание первой стадии процесса и способствуют достижению контакта между молекулами адгезива и субстрата. Растекаясь по твердой поверхности, адгезив должен проникнуть в многочисленные поры, щели и капилляры, скорость заполнения которых зависит не только от их геометрических размеров и вязкости адгезива, но также и от смачивающей способности и поверхностного натяжения. Чем полнее смачивание, тем меньше воздушных пузырьков останется в микроуглублениях поверхности на границе раздела с адгезивом и тем выше может быть в конечном итоге прочность адгезионного соединения. Смачивание и растекание адгезива по поверхности субстрата сопровождается поверхностной диффузией и миграцией молекул адгезива по поверхности. Эти процессы в той или иной степени являются подготовительными. Вторая стадия начинается, как только расстояние между молекулами станет меньше 5\AA . Между молекулами адгезива и субстрата начинают действовать молекулярные силы. Постепенно наступает адсорбционное равновесие.

Наиболее существенное достижение в изучении адгезии - установление четкой взаимосвязи между количеством функциональных групп в адгезиве и величиной адгезионной прочности. При систематическом исследовании большого числа различных объектов было обнаружено,

что кривая зависимости адгезионной прочности от содержания в адгезиве функциональных групп имеет четко выраженный максимум.

Химическая теория адгезии

Химическая теория адгезии исходит из того, что на границе раздела адгезив - субстрат возможно образование межфазных химических связей. Энергия химической связи обычно составляет около 80 ккал/моль, в то время как энергия вандерваальсова взаимодействия всего 2,5 ккал/моль, и поэтому естественно, что образование химических связей в поле межфазного контакта будет эффективно способствовать адгезии. Тот факт, что наличие химической связи в огромной степени увеличивает адгезионную прочность, был доказан экспериментально. Было установлено, что в результате образования химической связи адгезионная прочность возрастает примерно в 35 раз по сравнению с вандерваальсовым взаимодействием, что соответствует соотношению между энергиями этих связей. Функциональные группы с высокой реакционной способностью - карбоксильные, аминные, амидные, гидроксильные, эпоксидные и изоцианатные - способствуют адгезии на различных субстратах.

Диффузионная теория адгезии

Представления о взаимной диффузии полимеров и о связи этих процессов с явлениями адгезии и аутогезии существуют давно. Изучение явления срастания было начато с тел одинаковой природы, и для него был предложен термин «аутогезия».

Аутогезия связывалась с присутствием на поверхности полимеров свободных подвижных концов макромолекул, за счет которых происходило «сплавление» двух приведенных в контакт поверхностей. Общеизвестно мнение, что в основе этих процессов лежит явление диффузии макромолекул или их участков.

Диффузия может иметь место также при склеивании разнородных полимеров. Адгезия полимеров сводится к диффузии макромолекул или их отдельных участков и к образованию вследствие этого между адгезивом и субстратом «спайки», представляющей собой постепенный переход от одного полимера к другому. Представления о решающей роли диффузии при установлении адгезионной связи, особенно в системах полимер — полимер, получили широкое распространение под названием *диффузионной теории адгезии*.

Роль взаимной или даже односторонней диффузии при образовании адгезионных соединений в некоторых случаях может оказаться весьма значительной. Диффузия — один из весьма эффективных способов достижения молекулярного контакта между адгезивом и субстратом. Чем глубже макромолекулы адгезива внедряются в субстрат, тем более благоприятны условия для реализации максимально возможного числа связей между молекулами адгезива и субстрата. Однако это не означает, что без диффузии макромолекул адгезива в субстрат нельзя достичь высокой адгезионной прочности. Но поскольку в реальных системах имеются факторы, снижающие величину адгезионной прочности, диффузия макромолекул адгезива в субстрат может оказаться весьма полезной. Если макромолекулы адгезива при образовании адгезионной связи продиффундируют в субстрат на значительную глубину, то суммарная величина межмолекулярных взаимодействий может превысить силы, необходимые для разрыва химических связей. Этот эффект связан с цепным строением молекул полимерных адгезивов.

Часто полагают, что движущей силой диффузии является градиент концентрации. Однако перемещение, вызванное градиентом концентрации и приводящее к постепенной гомогенизации системы, не исчерпывает все возможные проявления этого сложного процесса. Весьма часто при диффузии происходит не выравнивание концентраций, а наоборот, дальнейшее разделение компонентов системы. Поэтому более правильно считать, что движущей силой диффузии является разность термодинамических потенциалов. Выравнивание термодинамических потенциалов и приближение к термодинамическому равновесию достигается за счет теплового движения атомов (молекул).

В основу молекулярно-кинетического диффузии в полимерах положены представления о тепловых флуктуациях в жидкостях. Молекулы диффундирующего вещества передвигаются в конденсированном теле отдельными импульсами через «дырки» — микрополости, которые возникают в результате тепловых флуктуаций кинетических единиц, атомов и молекул в массе конденсированного тела в непосредственной близости от диффундирующей молекулы.

Диффузия в полимерах неразрывно связана с гибкостью макромолекул. Чем выше гибкость макромолекулы, тем богаче набор ее конформаций и тем меньше размер сегмента. Чем меньше, размер сегмента, тем более независимо движутся отдельные части макромолекулы, тем чаще по соседству с молекулой диффундирующего вещества возникают флуктуации плотности и образуются микрополости и тем быстрее передвигается диффундирующее вещество в полимере. У эластомеров величина сегмента составляет несколько звеньев. У стеклообразных полимеров размеры сегментов соизмеримы с размерами макромолекул, т. е. практически независимое перемещение звеньев отсутствует. Сетка в пространственных полимерах оказывает существенное влияние на гибкость. Особенно заметно влияние сетки, когда длина участков цепей между узлами сетки оказывается одного порядка с размерами сегментов.

Диффузия в стеклообразных и кристаллических полимерах характеризуется очень низким коэффициентом диффузии. Однако часто в подобных материалах имеется система внутренних полостей, трещин и капилляров, что оказывает существенное влияние на диффузию.

В металлах и стеклах диффундирующее вещество внедряется в кристаллы и диффундирует в междоузлия решетки. Понятно, что таким образом могут диффундировать только атомы и молекулы очень небольших размеров. Объемная диффузия может осуществляться и путем обмена местами в кристаллической решетке, а также через вакансии («дырки»). Кроме того, имеется и другой вид активированной неспецифической диффузии — диффузия вдоль трещин молекулярных размеров, по границам зерен и т. д. При понижении температуры более чувствительная к ней диффузия в решетку уменьшается и начинает возрастать диффузия вдоль границ зерен. Вообще этот вид диффузии в металлах и стеклах является преобладающим.

Кроме диффузии макромолекул следует учитывать диффузию через границу раздела различных низкомолекулярных веществ — ингредиентов, входящих в состав адгезива и субстрата, примесей, непрореагировавших мономеров и т. п. В результате диффузии этих веществ могут измениться прочностные свойства адгезива и субстрата, что в свою очередь повлияет на величину адгезионной прочности.

Положительной стороной диффузионных представлений в адгезии является именно учет особенности полимерных адгезивов — цепное строение и гибкость их макромолекул. И хотя применимость диффузионных представлений в адгезии к реальным системам весьма ограничена и определяется выполнением по крайней мере двух условий: термодинамического (полимеры должны быть взаиморастворимы) и кинетического (макромолекулы и их звенья должны обладать достаточной подвижностью), — следует учитывать их роль при изучении условий формирования молекулярных контактов.

Электрической теории адгезии

Простой контакт с последующим разъединением двух разнородных металлов достаточен для их электризации. Контактная электризация обнаруживается также при разделении (без трения) пары металл—диэлектрик и двух диэлектриков. Электризация при трении двух диэлектриков известна с глубокой древности. Очевидно, электризация при трении и при отрыве (без трения) имеет одну и ту же природу, так как трение является последовательным установлением и нарушением контактов.

Процессы, лежащие в основе статической электризации, весьма сложны, многообразны по природе недостаточно изучены. Наиболее общий характер имеет идея Гельмгольца о двойном электрическом слое — молекулярном конденсаторе, возникающем в зоне контакта двух различных поверхностей. При нарушении контакта обкладки этого конденсатора разъединяются и на каждой из них обнаруживаются заряды противоположного знака. Следовательно, причина статической электризации лежит в разделении зарядов двойного электрического слоя. При установлении контакта адгезивов с субстратами различной природы в большинстве случаев также возникает двойной электрический слой.

Возможным механизмом образования двойных электрических слоев является поверхностная ориентация нейтральных молекул, содержащих, полярные группы. Этот случай электризации при контакте соответствует процессам, протекающим на границе субстрат—полимерный адгезив, независимо от того, является ли субстрат металлом, стеклом,

полимером и т. д. Подавляющее большинство диэлектриков содержит полярные группы. В массе вещества их дипольные моменты взаимно компенсированы, а на поверхности — нет. При контакте с металлом или диэлектриком происходит ориентация поверхностных диполей, и поверхность приобретает заряд определенной величины и знака. Таким образом, возникновение зарядов на поверхностях при контакте металла и диэлектрика или двух диэлектриков связано с эффектом ориентации. При установлении контакта полимерных адгезивов с субстратами различной природы на границе раздела возникает двойной электрический слой. Этот процесс развивается в соответствии с описанными механизмами и является следствием химического взаимодействия адгезива и субстрата, образования водородных связей, донорно-акцепторного взаимодействия, ориентированной адсорбции дипольных молекул адгезива на поверхности субстрата, различного сродства к электрону адгезива и субстрата. Во всех этих случаях устанавливается такое распределение электронной плотности, что суммарный эффект приводит к образованию двойного слоя на границе раздела. При отрыве пленки полимера на одной поверхности преобладают положительные заряды, на другой — отрицательные. Все это легло в основу *электрической теории адгезии*.

Изучение электрических сил стимулировалось следующими обстоятельствами. Во-первых, некоторые аспекты адгезионных явлений не находили удовлетворительного разрешения в рамках существовавших представлений. В частности, недостаточно ясна была природа зависимости адгезионной прочности от скорости приложения разрушающего усилия. Поэтому возникло предположение, что прочность адгезионного соединения не может быть обусловлена действием только одних молекулярных сил. Было выдвинуто представление о дополнительном факторе — роли двойного электрического слоя, возникающего на границе адгезив — субстрат. Во-вторых, учет электрических сил впервые позволил объяснить различные электрические явления, происходящие при нарушении адгезионного взаимодействия поверхностей, образовавшихся при разрушении адгезионного соединения, возникновение электрических разрядов, сопровождающихся характерным треском и свечением, электронную эмиссию и, наконец, чрезмерно-высокие значения работы отслаивания.

Методы измерения адгезионной прочности

Методы измерения адгезии, которые будут рассмотрены в этой главе, основаны на определении приложенного внешнего усилия, под действием которого в адгезионном соединении возникают нормальные и тангенциальные напряжения, приводящие к разрушению соединения. Эти методы испытаний можно классифицировать по способу нарушения адгезионной связи: неравномерный отрыв, равномерный отрыв и сдвиг. Разрушающие методы могут быть статическими и динамическими. Однако следует иметь в виду, что не существует методов, при использовании которых напряжения распределялись бы действительно равномерно и представляли бы собой сдвиг или отрыв в чистом виде. Поэтому такая классификация весьма условна.

В зависимости от метода испытания за меру адгезии могут быть приняты сила, энергия или время. Для динамических методов показателем прочности адгезионного соединения служит число циклов нагружения до разрушения.

Сопротивление, которое приходится преодолевать при равномерном отрыве или сдвиге, выражается в $\text{дин}/\text{см}^2$ или $\text{Г}/\text{см}^2$. Сила, которую затрачивают при отслаивании или расслаивании (неравномерном отрыве), называется сопротивлением отслаиванию (расслаиванию) и выражается в $\text{дин}/\text{см}$ или $\text{Г}/\text{см}$. Часто при отслаивании (расслаивании) определяют работу, затраченную на отслаивание и отнесенную к единице площади, которую называют удельной работой отслаивания, или работой адгезии, и выражают в $\text{эрг}/\text{см}^2$. Иногда величину адгезии характеризуют временем, необходимым для нарушения связи между субстратом и адгезивом под действием определенной нагрузки.

Наиболее распространены методы неравномерного отрыва (отслаивания, расслаивания). Они позволяют выявить колебания в величине адгезии на отдельных участках испытуемого образца. Кроме того, эти методы дают достаточно хорошую воспроизводимость результатов и отличаются простотой. Предположение об одновременном нарушении связи между адгезивом и субстратом по всей площади контакта (методы равномерного отрыва и сдвига)

не всегда правильно. По этой причине усилие отрыва или сдвига, отнесенное к площади отрыва, можно рассматривать только как весьма приближенную характеристику адгезии. И, наконец, следует иметь в виду, что наряду с количественной характеристикой прочности адгезионного соединения необходимо знать характер разрушения — когезионный, адгезионный или смешанный.

Методы неравномерного отрыва

Методы неравномерного отрыва весьма разнообразны. Общим признаком для них является нарушение связи между адгезивом и субстратом, причем усилие прикладывается не к центру соединения, а к одному его краю, поэтому связь нарушается постепенно.

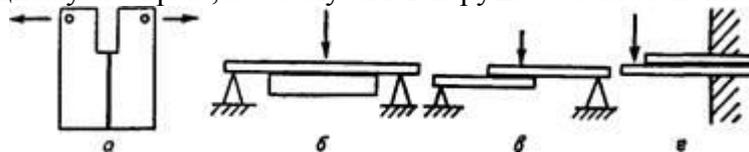


Рис. 4.1. Схемы испытаний по отслаиванию жестких материалов: а — внецентренное растяжение для блочных материалов; б — изгиб для плиточного и листового материалов; в — изгиб для листового материала; а — консольный изгиб.

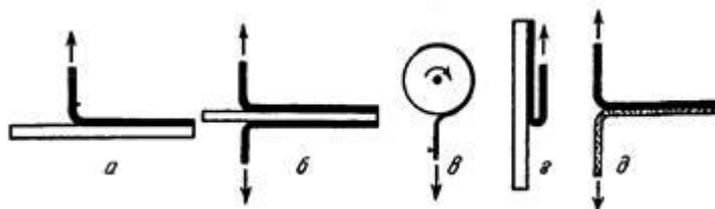


Рис. 4.2. Схемы испытаний по отслаиванию гибких материалов от жесткой подложки под углом 90° (а, б, в) и 180° (г) и по расслаиванию гибких материалов (д).

Разделение двух гибких материалов называют расслаиванием, а отделение гибкого материала от жесткого — отслаиванием. Если пленка адгезива (покрытия) недостаточно прочна, то при отделении от субстрата она может разрушиться. Чтобы этого не произошло, пленка укрепляется подходящим армирующим материалом. Пользоваться армирующим материалом приходится и в тех случаях, когда адгезив или субстрат под действием расслаивающего усилия способен сильно деформироваться — растягиваться. В тех случаях, когда разделяются путем постепенного нарушения связи два монолитных, негибких материала, такое испытание называют раскалыванием или отдиром. Все эти виды испытаний могут быть объединены одним общим термином — неравномерный отрыв. Многие из методов стандартизованы. Различные схемы испытаний на неравномерный отрыв приведены на рис.4.1 и 4.2.

Методы равномерного отрыва

Методом равномерного отрыва измеряют величину усилия, необходимого для отделения адгезива от субстрата одновременно по всей площади контакта. Усилие при этом прикладывается перпендикулярно плоскости клеевого шва, а величина адгезии характеризуется силой, отнесенной к единице площади контакта (в $\text{Г}/\text{см}^2$ или $\text{кГ}/\text{см}^2$). Некоторые из этих методов стандартизованы.

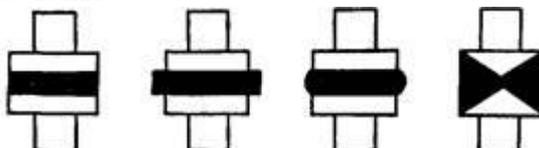


Рис. 4.3. Резино-металлические образцы для определения адгезии резины к металлам.

Чаще всего для измерения адгезии пользуются образцами грибкового типа, между торцовыми поверхностями которых находится адгезив. Таким способом измеряют, например, адгезию резины к металлам. Формы грибков и прослоечной резины весьма различны (рис. 4.3).

Чтобы избежать образования шейки при испытании, предложены образцы с диаметром резинового диска, превышающим диаметр металлического грибка. В последнее время рекомендованы грибки конической формы. Однако ценность такой модификации сомнительна: концентрация усилий у вершины конуса, а также сочетание сдвига с отрывом создают весьма сложное распределение напряжений. Образцы грибкового типа или просто

склеенные торцами цилиндры используются также для определения адгезии клеев к металлам. Клеевая прослойка в этом случае имеет толщину нескольких сотен микрон (рис.4.4).

Для измерения адгезии лакокрасочных покрытий два грибка или цилиндра, имеющие на торцевой части уже сформированное покрытие, склеивают специально подобранным клеем, адгезия которого к покрытию должна быть выше, чем адгезия покрытия к подложке. К поверхности покрытия, нанесенного на подложку, иногда приклеивают отрывающее приспособление, а затем прикладывают усилие, направленное перпендикулярно поверхности покрытия. Применение этого метода ограничено из-за трудности подбора соответствующего клея.

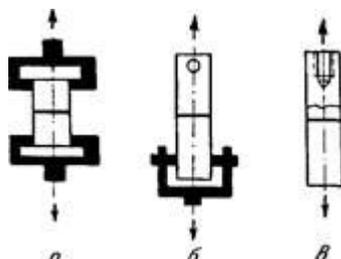


Рис. 4.4. Схемы измерений адгезии полимеров к металлам:

а—цилиндрические образцы—грибки; б—цилиндрические или призматические образцы с осевым креплением; в—то же, с резьбовым креплением.

Адгезию резины к ткани также иногда определяют этим методом. Образцы готовят следующим образом. Ткань приклеивают к торцевым поверхностям деревянных цилиндров, выступающие края ткани загибают и крепят проволокой в выточке на цилиндре. Сырую резину накладывают на ткань и проводят вулканизацию. Подобным методом иногда измеряют адгезию заливочных компаундов к металлам, полимеров к стеклу, определяют прочность связи между слоями в стеклопластиках и т. д. На рис. 4.5. показаны некоторые схемы испытаний по этим методам. Иногда вместо склеенных встык цилиндров для измерения адгезии методом отрыва применяют образцы в виде крестовины (рис. 4.6). Таким методом измеряют адгезию клеев к металлам, дереву и стеклу.

В образцах типа грибков и крестовин под действием нагрузки возникают сложные и неоднородные напряжения. Адгезив растягивается сильнее, чем субстрат, и в большей степени подвергается поперечному сжатию. Вследствие этого возникают сдвиговые напряжения. Результирующие напряжения в слое адгезива оказываются неодинаковыми в различных местах площади контакта. Кроме того, растягивающее усилие не всегда прикладывается точно по оси образца. Все это вызывает наряду с отрывом появление расслаивания. Ускоренная киносъемка показала отсутствие параллельности поверхностей склейки непосредственно в момент отрыва.

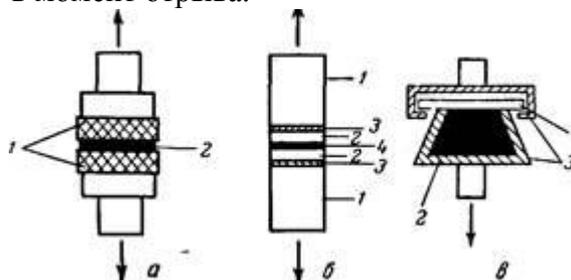


Рис. 4.5. Схемы измерений адгезии полимеров к различным материалам методом отрыва:

а—резина к ткани (1 — ткань, укрепленная на деревянном грибке; 2— резина);

б — смола к стеклу (1-металлические цилиндры; 2 - стеклянные пластинки;

3 — клей; 4 — слой смолы); в — заливочные компаунды к металлам (1— металлическая подложка; 2—компаунд; 3— держатели).

Более равномерного распределения напряжений можно добиться увеличением длины цилиндрического образца и уменьшением площади склеивания, что снижает влияние расслаивания при отрыве. В образцах типа крестовин особенно велика неоднородность напряжений. Так как нагрузка прикладывается к концам брусков, они стремятся изогнуться, поэтому приходится пользоваться массивными образцами. При переходе к более толстым

блокам сопротивление отрыву возрастает, что объясняется снижением гибкости блоков и соответственно более равномерным распределением напряжений.

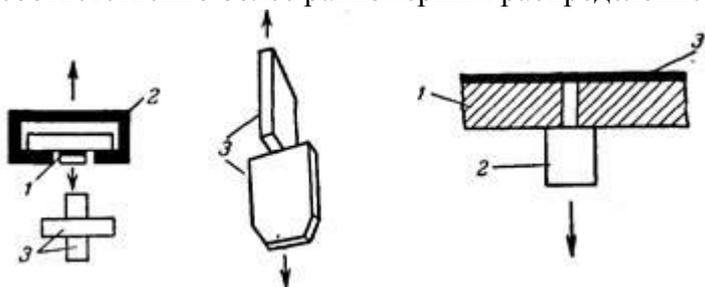


Рис. 4.6. Определение адгезии клеев к различным материалам на образцах в форме крестовины; 1 — клеевой шов; 2 — захват для крепления образца при испытании; 3 — бруски.

Рис. 4.7. Принципиальная схема измерения адгезии методом штифтов: 1 — планка с отверстиями; 2 — штифт; 3 — пленка покрытия.

Метод скрещенных нитей, в котором две кварцевые нити, покрытые пленками полимеров, приводятся в контакт, а затем отрываются друг от друга, позволяет измерить работу отрыва, по которой судят об адгезии. Этот метод оказался весьма эффективным для изучения кинетики прилипания тел в самых различных условиях. Метод скрещенных нитей основан на том предположении, что имеет место точечный контакт (поскольку применяются нити диаметром 20—100 мк) и нарушение контакта происходит мгновенно по всей площади путем равномерного отрыва. В действительности получить точечный контакт не удастся, а определить истинную площадь контакта не представляется возможным. Это является одной из причин плохой воспроизводимости результатов. В тех случаях, когда адгезив и субстрат после приведения их в контакт подвергают полимеризации, вулканизации или какому-либо другому необратимому химическому превращению, этот метод вообще неприменим.

Интересный метод определения адгезии покрытий к подложкам основан на отделении подложки от покрытия путем отрыва. Впервые он был разработан для определения сцепляемости электролитических осадков металлов с основой, а затем использован для определения адгезии полимерных покрытий к металлам. Сущность метода сводится к следующему. В планке-подложке прямоугольного сечения просверливаются отверстия, в которые вставляют цилиндрические или конические штифты по скользящей посадке. Торцы штифтов шлифуются вместе с планкой, затем на эту плоскость наносится покрытие. После формирования покрытия штифты выдергиваются (рис. 4.7). Однако метод штифтов может оказаться непригодным при использовании покрытий в виде растворов с низким поверхностным натяжением: трудно будет избежать затекания раствора в зазор между штифтом и стенкой отверстия. Кроме того, пленка покрытия должна обладать определенной механической прочностью, чтобы не произошло вместо отслаивания штифта разрушения пленки.

Имеется несколько методов отрыва адгезива от субстрата (или наоборот) путем сообщения адгезиву или субстрату ускорения.

Методы сдвига

Касательные напряжения создают в клеевых конструкциях различными путями, например растяжением соединенных внахлестку материалов. Этим методом измеряют адгезию металлов, древесины, пластмасс, а также резины к резине и металлам. Различные схемы испытаний на сдвиг при растяжении образцов показаны на рис. 4.8.

Установлено, что разрушающее напряжение не зависит от ширины образца, но линейно зависит от его длины до некоторого предела. При дальнейшем увеличении длины образца разрушающая нагрузка стремится к постоянной величине. Причина этого заключается в концентрации напряжений у концов образца, вызванной разностью деформаций склепных элементов и их изгибом.

Испытание клеевых соединений на сдвиг (срез) под действием сжимающих нагрузок (рис. 4.9) наиболее характерно для соединения материалов значительной толщины. Иногда этим методом испытывают и образцы из тонких слоев металла, но в таких случаях к ним подклеивают для устойчивости толстые деревянные бобышки.

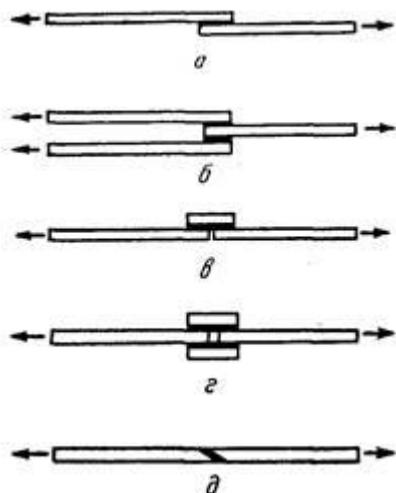


Рис. 4.8. Схема испытаний клеевых соединений на сдвиг растягивающей нагрузкой:
 и—шов односторонний внахлестку; б—двусторонний внахлестку; в—односторонний внахлестку с накладкой; г — двусторонний внахлестку с накладкой; д — скошенный шов.

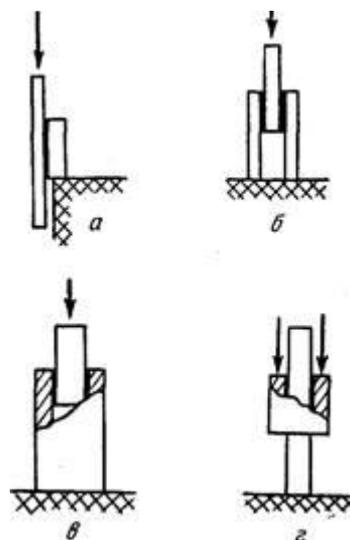


Рис. 4.9. Схемы испытаний клеевых соединений на сдвиг сжимающей нагрузкой:
 а—одностороннее соединение плиточных материалов; б—двустороннее соединение плиточных материалов; в, г—соединение цилиндра со стержнем,

Испытание на сдвиг при кручении образцов имеет перед рассмотренными методами растяжения и сжатия одно важное преимущество: при кручении возникает чистый сдвиг без отрывающего усилия. В наиболее чистом виде сдвиг реализуется при скручивании двух тонкостенных цилиндров, склонных торцами. На рис. 4.10 приведены схемы испытаний клеевых соединений скручиванием. Описанный в предыдущем разделе метод штифтов также вполне пригоден для испытаний кручением. Получаемые при этом результаты не зависят от толщины покрытия. Известен также способ измерения адгезии покрытий путем скручивания приклеенных торцами к поверхности покрытия цилиндрических полых или сплошных стержней.

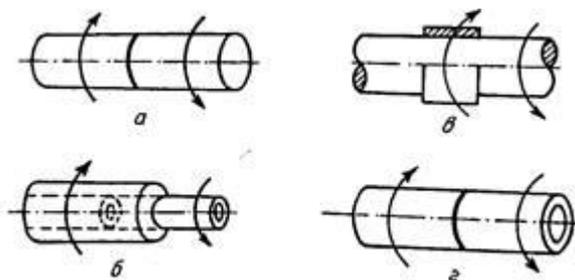


Рис. 4.10. Схемы испытаний клеевых соединений на сдвиг при кручении:
 а—соединение прутков встык; б—соединение труб внахлестку; в—соединение прутка с трубой внахлестку; г—соединение труб встык.

Широкое распространение получили методы измерения адгезии путем выдергивания из блока полимера введенной туда заранее нити корда, металлической проволоки или стеклянной нити (волокна). Часто таким способом определяют адгезию кордной нити и металло- корда к резине. В настоящее время наиболее распространён Н-метод (Аш- метод), названный так из-за формы образца, напоминающего букву Н (рис.4.11). Этот метод используют и для определения адгезии стекловолокна к связующему (рис.4.12), а также для измерения адгезии в системе полимер—металл (рис.4.13).

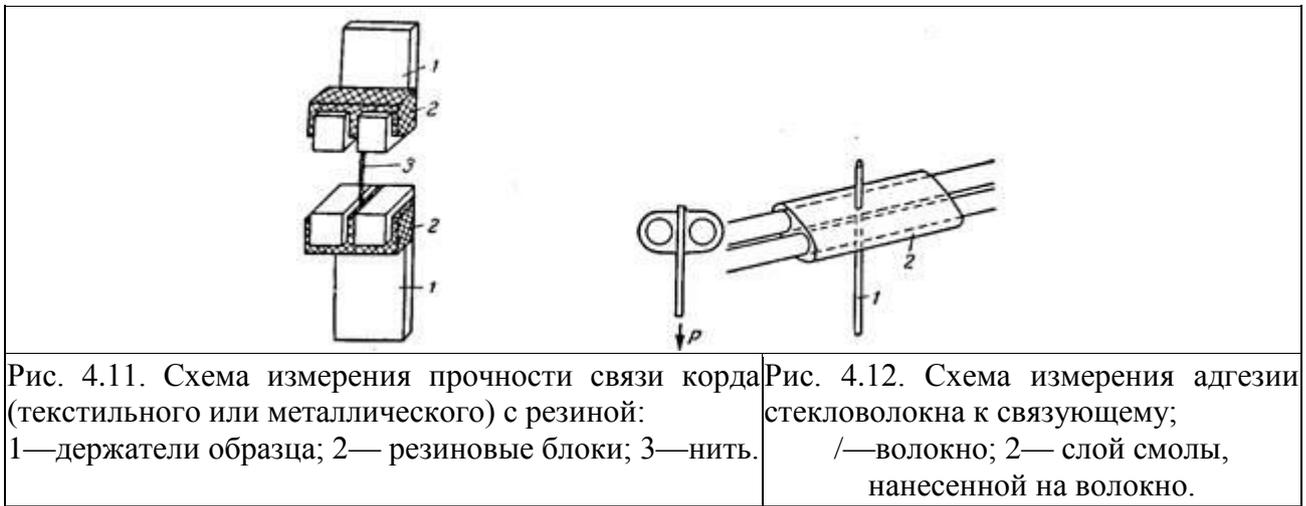


Рис. 4.11. Схема измерения прочности связи корда (текстильного или металлического) с резиной: 1—держатели образца; 2—резиновые блоки; 3—нить.

Рис. 4.12. Схема измерения адгезии стекловолокна к связующему; /—волокно; 2—слой смолы, нанесенной на волокно.

Сдвиговые усилия возникают на границе между адгезивом и субстратом и в случае деформации полимерного блока, внутри которого находится субстрат. На этом принципе основан метод измерения адгезии резины к текстилю. При испытании по методу отслоения при статическом сжатии нить корда располагают внутри образца по диаметру среднего сечения. Испытание заключается в определении усилия сжатия, при котором сдвиговые напряжения между резиной и кордом достигают величины, равной прочности связи между материалами. В тот момент, когда воронкообразное углубление, возникшее на поверхности образца при его сжатии, исчезает (рис. 4.14), измеряют нагрузку. Момент отслоения нити определяют визуально или с помощью тензодатчиков, контролируя величину внутренних напряжений.

При испытании по 1-методу (Аш- методу) кордная нить расположена внутри резинового образца по его длинной оси. Нагрузка при растяжении образца монотонно возрастает, а в момент начала отслоения нити наблюдается некоторое уменьшение напряжения. Отслоение второго конца нити приводит к повторному спаду напряжения, а сам образец при этом сильно вытягивается. Широкого распространения этот метод не получил.

Аналогичен описанному метод измерения адгезии покрытий к металлам. При формировании пленки в нее вводят отрезки металлической проволоки. Растяжение пленки приводит к отслоению проволоки от полимера.

Для определения адгезии связующего к стеклянным нитям иногда применяют цилиндрические образцы, изготовленные из ориентированных стеклянных нитей, пропитанных полиэфирной или эпоксидной смолой. Об адгезии судят по сопротивлению сжатию вдоль оси этих цилиндров.

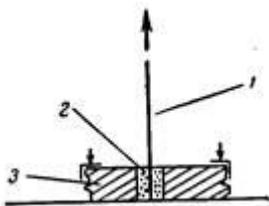


Рис. 4.13. Схема измерения адгезии клея к металлам: /—металлическая нить; 2—слой клея; 3— планка с отверстием.

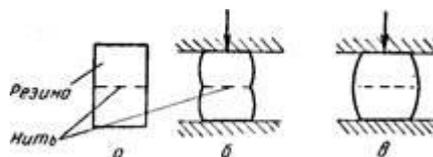


Рис. 4.14. Схема измерения прочности связи резины с кордом при статическом сжатии: а—образец до испытания; б—сжатый образец; в—сжатый образец после отслоения нити.

Некоторые из рассмотренных в этом разделе методов стандартизованы.

Динамические методы

Все рассмотренные методы измерения адгезии характеризуются кратковременным приложением нагрузки. Это так называемые статические методы. Но помимо обычных статических испытаний в некоторых случаях проводят измерения адгезии путем приложения знакопеременных циклически изменяющихся нагрузок, ударных и длительных статических нагрузок.

Практически многие методы, применяющиеся при статических кратковременных испытаниях, могут быть использованы и для испытаний на длительную статическую

прочность. В первую очередь это относится к испытаниям клеевых соединений металлов других материалов.

Особую ценность представляют динамические испытания, с помощью которых устанавливается способность соединения адгезив — субстрат противостоять действию переменных нагрузок. Работоспособность изделия или модельного образца характеризуют числом циклов деформации до разрушения. Однако не всегда удается добиться разрушения образца по стыку. В таких случаях после приложения некоторого числа циклов деформации определяют адгезию одним из принятых статических методов и сравнивают прочность связи до и после утомления, определяя, таким образом, величину уменьшения адгезии в результате воздействия циклической нагрузки.

Характер разрушения адгезионных соединений

Любая система адгезив — субстрат характеризуется не только величиной адгезии, но и типом нарушения связи между компонентами, т. е. характером разрушения. Вопрос о характере разрушения имеет не только теоретический, но и большой практический интерес. Только зная слабые звенья системы, можно искать пути повышения ее работоспособности. Общепринятым является следующая классификация видов разрушений: адгезионное (адгезив целиком отделяется от субстрата), когезионное (разрыв происходит по массиву адгезива или субстрата), смешанное (происходит частичное отделение адгезива от субстрата, частичное разрушение субстрата и частичное разрушение адгезива). Все перечисленные виды разрушений схематически представлены на рис.4.16.

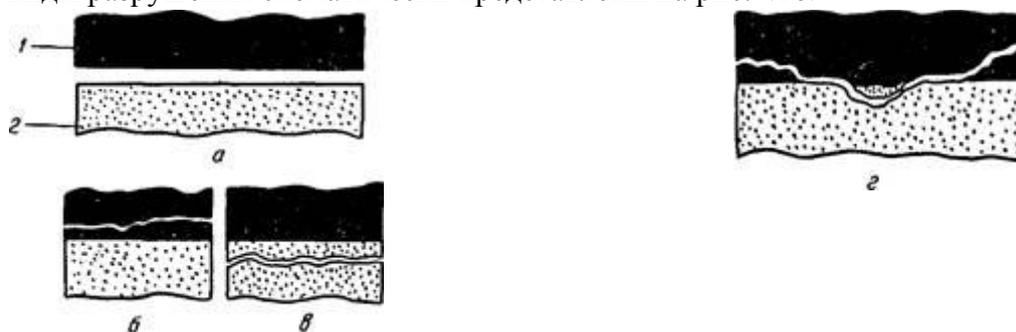


Рис. 4.16. Виды разрушений адгезионных соединений: а- адгезионное; б, в- когезионное; г- смешанное;

1- адгезив; 2- субстрат.

Однако вопрос о классификации оказывается не таким уже простым. Адгезив можно представить состоящим по крайней мере из трех слоев: тончайшего ориентированного слоя на поверхности субстрата, промежуточного слоя, где влияние силового поля поверхности субстрата оказывается значительно ослабленным и, наконец, основной массы адгезива, где влияние поверхности субстрата практически не ощущается. Поэтому следует иметь в виду, что разрыв может произойти по границе между ориентированным и переходным слоем или по основной массе адгезива. В последнее время многие исследователи высказывали мысль о том, что чистого адгезионного разрушения вообще не может быть. Тот вид разрушения, который обычно воспринимается как адгезионный, в действительности не является таковым, а представляет собой разрушение по слою адгезива, непосредственно примыкающему к поверхности субстрата. В соответствии с этими соображениями адгезионным расслаиванием следует считать такое разрушение, которое происходит в ориентированном слое адгезии вблизи поверхности субстрата. Толщина этого слоя адгезива, на который простирается влияние силового поля субстрата, зависит от характера субстрата, условий формирования контакта и других факторов. Однако эта точка зрения разделяется не всеми. Если и не по всей площади контакта, то во всяком случае на отдельных участках адгезив может полностью отделиться от субстрата, не оставив на подложке никаких следов. Особенно вероятен такой исход, когда адгезив плохо смачивает субстрат и на границе контакта остаются пузырьки воздуха и другие дефекты, ослабляющие систему. Кроме того, далеко не всегда адгезив наносится на субстрат в виде раствора. Иногда это может быть вязко-текучая масса или пластичный материал. Трудно ожидать в этих условиях образования хорошо ориентированного слоя на твердой поверхности.

Раздел 3. Виды клеевых материалов.

Тема 3.1. Общая характеристика клеевых материалов. Материалы полимеризационного типа.

Реакция полимеризации - это последовательное присоединение молекул ненасыщенных соединений друг к другу с образованием высокомолекулярного продукта - полимера. Молекулы алкена, вступающие в реакцию полимеризации, называются мономерами. Число элементарных звеньев, повторяющихся в макромолекуле, называется степенью полимеризации (обозначается n). В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. Так, полиэтилен с короткими цепями ($n = 20$) является жидкостью, обладающей смазочными свойствами. Полиэтилен с длиной цепи в 1500-2000 звеньев представляет собой твердый, но гибкий пластический материал, из которого можно получать пленки, изготавливать бутылки и другую посуду, эластичные трубы и т. д. Наконец, полиэтилен с длиной цепи в 5-6 тыс. звеньев является твердым веществом, из которого можно готовить литые изделия, жесткие трубы, прочные нити.

Если в реакции полимеризации принимает участие небольшое число молекул, то образуются низкомолекулярные вещества, например димеры, тримеры и т. д. Условия протекания реакций полимеризации весьма различные. В некоторых случаях необходимы катализаторы и высокое давление. Но главным фактором является строение молекулы мономера. В реакцию полимеризации вступают непредельные (ненасыщенные) соединения за счет разрыва кратных связей.

Полимеризация - это цепная реакция, и, для того чтобы она началась, необходимо активировать молекулы мономера с помощью так называемых инициаторов. Такими инициаторами реакции могут быть свободные радикалы или ионы (катионы, анионы). В зависимости от природы инициатора различают радикальный, катионный или анионный механизмы полимеризации.

Химические и физические свойства пластиков обусловлены их химическим составом, средней молекулярной массой и распределением молекулярной массы, историей обработки (и использования), и наличием добавок.

Полимерные композиционные материалы являются разновидностью пластмасс. Они отличаются тем, что в них используются не дисперсные, а армирующие, то есть усиливающие наполнители (волокна, ткани, ленты, войлок, монокристаллы), образующие в ПКМ самостоятельную непрерывную фазу. Отдельные разновидности таких ПКМ называют слоистыми пластиками. Такая морфология позволяет получить пластики с весьма высокими деформационно-прочностными, усталостными, электрофизическими, акустическими и иными целевыми характеристиками, соответствующими самым высоким современным требованиям.

Структурные формулы полимеров кратко записывают так: формулу элементарного звена заключают в скобки и справа внизу ставят букву n . Например, структурная формула полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Легко заключить, что название полимера складывается из названия мономера и приставки поли-, например полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и т. д.

Наиболее распространенными полимерами углеводородного строения являются полиэтилен и полипропилен.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена. Полипропилен получают стереоспецифической полимеризацией пропилена (пропена).

Стереоспецифическая полимеризация - это процесс получения полимера со строго упорядоченным пространственным строением.

К полимеризации способны многие другие соединения - производные этилена, имеющие общую формулу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, где X - различные атомы или группы атомов.

Виды полимеров

Полиолефины - это класс полимеров одинаковой химической природы (химическая формула $-(\text{CH}_2)_n-$) с разнообразным пространственным строением молекулярных цепей, включающий в себя полиэтилен и полипропилен. Кстати сказать, все углеводы, к примеру, природный газ,

сахар, парафин и дерево имеют схожее химическое строение. Всего в мире ежегодно производится 150 млн. т. полимеров, а полиолефины составляют примерно 60% от этого количества. В будущем полиолефины будут окружать нас в гораздо большей степени, чем сегодня, поэтому полезно присмотреться к ним повнимательнее. Комплекс свойств полиолефинов, в том числе такие, как стойкость к ультрафиолету, окислителям, к разрыву, протыканию, усадке при нагреве и к раздиру, меняется в очень широких пределах в зависимости от степени ориентационной вытяжки молекул в процессе получения полимерных материалов и изделий. Особенно следует подчеркнуть, что полиолефины экологически чище большинства применяемых человеком материалов. При производстве, транспортировке и обработке стекла, дерева и бумаги, бетона и металла используется много энергии, при выработке которой неизбежно загрязняется окружающая среда. При утилизации традиционных материалов также выделяются вредные вещества и затрачивается энергия. Полиолефины производятся и утилизируются без выделения вредных веществ и при минимальных затратах энергии, причем при сжигании полиолефинов выделяется большое количество чистого тепла с побочными продуктами в виде водяного пара и углекислого газа.

Полиэтилен

Около 60% всех пластиков, используемых для упаковки - это полиэтилен, который используется так широко главным образом благодаря его низкой стоимости, но также благодаря его отличным свойствам для многих областей применения.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭНД - низкого давления) имеет самую простую структуру из всех пластиков, он состоит из повторяющихся звеньев этилена: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ полиэтилен высокой плотности.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭВД - высокого давления) имеет ту же химическую формулу, но отличается тем, что его структура разветвленная: $-(\text{CH}_2-\text{CHR})_n$ полиэтилен низкой плотности, где R может быть -H, $-(\text{CH}_2)_n$, $-\text{CH}_3$, или более сложной структурой с вторичным разветвлением.

Полиэтилен, благодаря своему простому химическому строению, легко складывается в кристаллическую решетку, и, следовательно, имеет тенденцию к высокой степени кристалличности. Разветвление цепи препятствует этой способности к кристаллизации, что приводит к меньшему числу молекул на единицу объема, и, следовательно, меньшей плотности.

ПЭВД - полиэтилен высокого давления. Пластичен, слегка матовый, воскообразный на ощупь, перерабатывается методом экструзии в рукавную пленку с раздувом или в плоскую пленку через плоскощелевую головку и охлаждаемый валик. Пленка из ПЭВД прочна при растяжении и сжатии, стойка к удару и раздиру, прочна при низких температурах. Имеет особенность - довольно низкая температура размягчения (около 100 градусов Цельсия).

ПЭНД - полиэтилен низкого давления. Пленка из ПЭНД - жесткая, прочная, менее воскообразная на ощупь по сравнению с пленками ПЭВД. Получается экструзией рукава с раздувом или экструзией плоского рукава. Температура размягчения 121°C позволяет производить стерилизацию паром. Морозостойкость этих пленок такая же, как и у пленок из ПЭВД. Устойчивость к растяжению и сжатию - высокая, а сопротивление к удару и раздиру меньше, чем у пленок из ПЭВД. Пленки из ПЭНД - это прекрасная преграда влаге. Стойки к жирам, маслам.

"Шуршащий" пакет-майка, в который вы упаковываете покупки, изготовлен именно из ПЭНД.

Существует два основных типа ПЭНД. Более «старый» тип, произведенный первым в 1930-х годах, полимеризуется при высоких температурах и давлениях, условиях, которые достаточно энергетичны, чтобы обеспечить заметную скорость реакций по цепному механизму, которые приводят к образованию разветвления как с длинными, так и с короткими цепями. Этот тип ПЭНД иногда называется полиэтиленом высокого давления (ПВД, ВД-ПЭНД, из-за высокого давления), если есть необходимость отличать его от линейного полиэтилена низкого давления, более «молодого» типа ПЭВД.

При комнатной температуры полиэтилен - довольно мягкий и гибкий материал. Он хорошо сохраняет эту гибкость в условиях холода, так что применим в упаковке замороженных пищевых продуктов. Однако при повышенных температурах, таких как 100°C, он становится слишком мягким для ряда применений. ПЭНД отличается более высокой хрупкостью и температурой размягчения, чем ПЭВД, но все же не является подходящим контейнеров горячего заполнения.

Около 30% всех пластиков, используемых для упаковки - это ПЭНД. Это наиболее широко используемый пластик для бутылок, из-за его низкой стоимости, простоты формования, и отличных эксплуатационных качеств, для многих областей применения. В своей естественной форме ПЭНД имеет молочно-белый, полупрозрачный вид, и таким образом, не подходит для областей применения, где требуется исключительная прозрачность.

Один недостаток использования ПЭНД в некоторых из областей применения - его тенденция к растрескиванию под напряжением при взаимодействии внешней среды, определяемая как разрушение пластикового контейнера при условиях одновременного напряжения и соприкосновения с продуктом, что в отдельности не приводит к разрушению. Растрескивание под напряжением при взаимодействии внешней среды в полиэтилене соотносится с кристалличностью полимера.

ПЭВД является наиболее широко применяемым упаковочным полимером, соответствующий примерно одной трети всех упаковочных пластиков. Из-за его низкой кристалличности, это более мягкий, более гибкий материал, чем ПЭНД. Благодаря низкой стоимости, он является предпочтительным материалом для пакетов и сумок. ПЭВД отличается лучшей прозрачностью, чем ПЭНД, но все же не обладает кристалльной чистотой, которая желательна для некоторых областей применения упаковок.

Полипропилен

Отличается прекрасной прозрачностью (при быстром охлаждении в процессе формообразования), высокой температурой плавления, химической и водостойкостью. ПП пропускает водяные пары, что делает его незаменимым для "дышащей" упаковки продуктов питания (хлеба, зелени, баклаев), а также в строительстве для гидро-ветроизоляции. ПП чувствителен к кислороду и окислителям. Перерабатывается методом экструзии с раздувом или через плоскощелевую головку с поливом на барабан или охлаждением в водяной бане. Имеет хорошую прозрачность и блеск, высокую химическую стойкость, особенно к маслам и жирам, не растрескивается под воздействием окружающей среды.

Поливинилхлорид

В чистом виде применяется редко из-за хрупкости и неэластичности. Недорог. Может перерабатываться в пленку методом экструзии с раздувом, либо плоскощелевой экструзии. Расплав высоковязкий. ПВХ термически нестабилен и коррозионно активен. При перегреве и горении выделяет высокотоксичное соединение хлора - диоксин. Широко распространен в 60-70е годы. Вытесняется более экологичным полипропиленом.

Акрилатные клеи

Химическая природа. Термопластичные смолы на основе акрилатов (свойства различных типов полиметилметакрилата рассмотрены ниже) или их производных (амидов или эфиров).

Физическое состояние. Применяют в виде эмульсий, растворов в органических растворителях и в виде смесей мономера и полимера (одно- или двухкомпонентных), в состав которых входят катализаторы (жидкие или порошкообразные). Известны жидкие однокомпонентные клеи, которые полимеризуются под действием ультрафиолетовых лучей.

Срок хранения при 20°C. До 1 г.

Жизнеспособность при 20°C. От 30 мин до 1 ч в зависимости от механизма отверждения.

Закрытая выдержка при 20°C. Определяется жизнеспособностью.

Механизм отверждения. Клеи в виде эмульсий и растворов отверждаются за счет испарения и абсорбции растворителя. Полимерные смеси отверждаются в результате реакции полимеризации при воздействии тепла, ультрафиолетового облучения, с помощью химических катализаторов или сочетания двух последних факторов.

Технологические особенности. Клеи, содержащие в своем составе растворитель, отверждаются примерно в течение 20 сут. при 20°C или 6 ч при 80°C. Время отверждения смеси полимеров зависит от способа полимеризации: 14 сут. при 20°C или 4 ч при 80°C (при

инициировании реакции химическими продуктами); 5 ч (при воздействии ультрафиолетовых лучей); 2 ч при 55°C с последующей выдержкой 8 ч при 80°C (при нагреве). Давление при склеивании колеблется от контактного до 17 Н/см².

Работоспособность при воздействии различных факторов. Стойкость к воздействию климатических условий и влаги изменяется от низкой (для клеев с растворителем) до исключительно высокой (для смесей полимеров). В процессе хранения (в течение примерно 1 г.) может происходить ухудшение прозрачности в результате пожелтения. Клеи стойки к воздействию щелочей, кислот (но не окислителей), соляного тумана, нефтяных топлив; чувствительны к воздействию спиртов, сильных растворителей и углеводов (ароматических и хлорированных); обладают высокой стойкостью к ультрафиолетовому облучению. Область рабочих температур клеев на основе акриловых смол лежит в интервале от -60 до 52°C.

Области применения. Для склеивания легких конструкций из прозрачных акриловых пластиков, приклеивания их к дереву, стеклу, металлам, резине, коже и текстильным материалам; бесцветного крепления декоративных слоистых пластиков; конвейерной сборки узлов изделий, где эффективным способом отверждения является ультрафиолетовое облучение; изготовления конструкций, работающих на открытом воздухе (например, крепления фирменных пластмассовых пластинок); работ по приклеиванию алюминиевой фольги; крепления лобовых и ветровых стекол, распределительных приборных досок, линз и оптических узлов в авиационной, судостроительной и автомобильной отраслях промышленности. Один из клеев этого класса — n-бутилметакрилат (не модифицированный или модифицированный канадским бальзамом) используется в качестве оптического цемента, имеющего хорошую стойкость к тепловому удару.

Дополнительные сведения. Для получения окрашенного клеевого слоя акриловые клеи совмещают с пигментами. В зависимости от применяемой марки клей может заполнять зазоры величиной от 0.025 до 5...6 мм. В случае использования акриловых клеев для приклеивания акриловых пластиков к другим материалам, имеющим более низкий коэффициент линейного расширения (например, к стали), необходимо применять промежуточный резиновый слой. При этом резину приклеивают эпоксидным клеем к материалу с меньшим коэффициентом линейного расширения. В случае акриловых цементов, отверждаемых при нагревании, можно получить значение прочности при сдвиге до 4500 Н/см². Для того чтобы при длительной эксплуатации избежать появления микротрещин в клеевом шве, величина растягивающих напряжений не должна превышать 1000 Н/см².

Полиуретановые клеи

Химическая природа основы. Термопластичные или термореактивные продукты реакции полифункциональных изоцианатов с многоосновными спиртами или некоторыми полиэфирами.

Физическая форма. Однокомпонентные термопластичные композиции с растворителями (кетоны, углеводороды), часто содержащие небольшие количества катализаторов, добавляемых для обеспечения определенной степени сшивки полимера. Жидкие двухкомпонентные термореактивные композиции (с растворителем или без него), где второй компонент — катализатор.

Срок хранения при 20°C. От 3 до 6 мес. для содержащих растворитель композиций (при условии исключения его потерь).

Жизнеспособность при 20°C. Композиции с растворителями допускают открытую выдержку до 30 мин и более. Двухкомпонентные композиции в присутствии катализаторов отверждаются за срок до 8 ч. Подходящими катализаторами для отверждения при комнатной температуре являются третичные амины.

Закрытая выдержка при 20°C. В пределах 30 мин.

Принцип отверждения. Для однокомпонентных композиций — удаление растворителя и отверждение при комнатной температуре (в целях сокращения времени отверждения можно добавлять катализатор). Для двухкомпонентных систем — полимеризация при введении катализатора.

Технологические особенности. Для композиций с растворителем склеивание производят при контактном давлении после достижения липкости нанесенного слоя клея за счет испарения растворителя (или после реактивации полностью просохшего слоя клея горячим растворителем). Двухкомпонентные композиции предварительно перемешиваются и полностью отверждаются за 6 сут. при 20°C. Отверждение можно проводить с нагревом; выдержка от 3 ч при 90°C до 1 ч при 180°C. Необходимое для склеивания давление колеблется в пределах от контактного до 35 Н/см².

Работоспособность при воздействии различных факторов. Некоторые из полиуретановых клеев обеспечивают хорошую водостойкость, стойки к воздействию большинства химикатов, масел, жиров, соляного тумана, озона, излучений, погодных условий. Максимальная рабочая температура для клеев термореактивного типа достигает почти 177°C (термопластичные композиции размягчаются в случае реактивации нагревом при температуре выше 70°C). Обеспечивают очень высокую прочность при сдвиге до -200°C, сохраняя в этих условиях прочность и стойкость к термоудару. Клеи имеют хорошие диэлектрические свойства и показывают низкую степень горючести. Очень хорошо выдерживают воздействие поражающих биологических факторов.

Области применения. Несиловые клеевые соединения, воспринимающие умеренные нагрузки. Склеивание металлов, резин, большинства пластиков (кроме полиолефинов и фторопластов), древесины, пробки, бумаги, текстильных материалов, стекла и керамики. В частности, употребляются для приклеивания эластичных и жестких поливинилхлоридных пластикой поскольку обладают хорошей стойкостью к пластификаторам. Используются для сборки металлических конструкций, работающих в криогенных условиях. Специфические области применения: склеивание уретановых резин между собой и с другими материалами; склеивание кож между собой и с пластиками (подошвенные материалы); крепление ворса к резинам и текстильным материалам; изготовления многослойных материалов из винильных пластиков и синтетических тканей.

Дополнительные сведения. Полиуретановые смолы используют в качестве модифицирующих агентов, способствующих адгезии клеев на основе каучуком. Хотя клеи обеспечивают в соединениях самых различных материалов прочные и эластичные клеевые швы, они ограниченно применяются только в указанных выше специфических областях, где имеют определенные преимущества. Они относительно дороги по сравнению с другими клеями на основе каучуков. Другой их недостаток — изоцианаты токсичны, неудобны в обращении (опасность представляют контакт с кожей и пары изоцианатов). Полиуретановые клеи обладают и высокой липкостью, часто обеспечивают мгновенную начальную прочность при контактном склеивании. Выдающимися свойствами полиуретановых материалов являются их высокая эластичность и стойкость к истиранию. Типичные значения прочности клеевых соединений на основе двухкомпонентных полиуретановых композиций [Н/см²]: при сдвиге соединений стали — 3000 (при -200°C) и 800 (при 25°C); при отрыве в соединениях стали — 5000 (при -200°C) и 800 (при 25°C) а в соединениях алюминиевого сплава — 6000 (при -200°C) и 1600 (при 25°C) Прочность при отдире соединений пластиков, в общем, составляет около 20 Н/см, но при склеивании ПВХ может достигать 70 Н/см.

Эпоксидные клеи

Химическая природа. Термореактивные синтетические продукты, получаемые при взаимодействии полиэпоксидной смолы и основного или кислотного отверждающего агента (отвердителя).

Физическое состояние. Поставляются в виде одно- или двухкомпонентных композиций. К однокомпонентным продуктам относятся не содержащие растворителя жидкие смолы, растворы смол в органических растворителях, жидкие пасты; плавкие порошки, прутки, гранулы и мастики; армированные и неармированные пленки; заготовки, предварительно отформованные по конфигурации соединения. Двухкомпонентные клеи обычно состоят из смолы и отвердителя, смешиваемых непосредственно перед применением. Компоненты — жидкие, пастообразные либо представляют собой систему из жидкой смолы и порошкообразного отвердителя. В их состав могут также входить пластификаторы, активные разбавители, наполнители, пигменты и модифицирующие агенты на основе различных смол.

Срок хранения при 20°C. От 3 мес. до 1 г. в зависимости от рецептуры. При пониженных температурах срок хранения увеличивается.

Жизнеспособность при 20°C. Зависит от рецептуры. Некоторые однокомпонентные системы имеют неограниченную жизнеспособность. Жизнеспособность двухкомпонентных систем может составлять от нескольких минут до нескольких часов. Повышение температуры оказывает существенное влияние на жизнеспособность.

Закрытая выдержка при 20°C. Определяется жизнеспособностью и может составлять от 5 мин для одно- до 4 ч для двухкомпонентных систем.

Механизм отверждения. Полимеризация.

Технологические особенности. Зависят от типа применяемого отвердителя. В связи с огромным многообразием выпускаемых композиций необходимо обращать серьезное внимание на инструкции поставщиков, относящиеся к приготовлению композиций и способам их применения. Как правило, двухкомпонентные системы смешивают, наносят на склеиваемые поверхности в пределах срока, соответствующего жизнеспособности (минуты или часы) систем, и отверждают при комнатной температуре (выдержка при отверждении обычно до 24 ч) или для сокращения продолжительности отверждения — при повышенной температуре (типичные режимы отверждения лежат в интервале от 3 ч при 60°C до 20 мин при 100°C).

При использовании алифатического амина (например, диэтилентриамин) смола отверждается при комнатной температуре за 4...12 ч до степени, при которой конструкции можно подвергать дальнейшей обработке. Максимальная прочность достигается через несколько суток. В таких композициях рекомендуется соблюдать баланс между скоростью отверждения и жизнеспособностью клея, так как слишком быстрое отверждение при комнатной температуре приводит к образованию в смесительном резервуаре нерастекающейся смеси. Ограничение термического разогрева (экзотермической реакции) в результате снижения температуры окружающей среды, уменьшение объема загрузки или использование неглубокого смесительного резервуара увеличивает жизнеспособность композиции. Для склеивания обычно достаточно контактного давления, однако получение более однородных клеевых соединений, имеющих максимальную прочность, достигается при использовании небольших давлений, составляющих примерно 1.5...2 Н/см². Однокомпонентные системы содержат отвердитель, который требует нагрева для того, чтобы инициировать процесс отверждения (типичным режимом отверждения является нагревание в течение 30 мин при 100°C).

Отвердители

Свойства отвержденной смолы зависят от степени отверждения и типа используемого отвердителя. Использование катализаторов или реакционноспособных отвердителей для осуществления процесса отверждения приводит к выделению тепла в качестве побочного продукта реакции (экзотермическая реакция). При малой толщине клеевого слоя экзотермическое тепло почти полностью поглощается субстратами. Это означает, что для отверждения при комнатной температуре целесообразно использовать отвердители, имеющие максимальную отверждающую способность без дополнительного подвода тепла к смоле.

Ниже перечислены некоторые отвердители, обычно применяемые для отверждения эпоксидных смол.

Алифатические амины

К ним относятся триэтилентетрамин (ТЭТА), триэтиленпентамин (ТЭПА), диэтилентриамин (ДЭТА), диметиламинометилфенол (ДМФ 30). Эти отвердители образуют системы холодного отверждения, которые можно подвергать тепловой обработке при умеренных или высоких температурах для снижения времени отверждения и улучшения свойств отвержденного продукта. Наиболее широко используют композиции, содержащие 10 ч. отвердителя на 100 ч. смолы, однако соотношение компонентов в рецептуре может меняться. Отвердитель ДМФ 30 отверждает эпоксидные смолы без нагрева, но для получения оптимальных эксплуатационных характеристик необходима дополнительная термообработка клеевого соединения.

Ароматические амины

Это — М-фенилендиамин (МФДА), диаминодифенилметан (ДДМ), метилендианилин (МДА). С помощью таких отвердителей получают композиции горячего отверждения — жидкие или твердые смолообразные продукты (для модификации может быть добавлен растворитель) либо одно- или двухкомпонентные твердые и пастообразные составы. Все эти системы требуют нагрева и не могут отверждаться при комнатной температуре. Обычно их жизнеспособность составляет несколько часов при комнатной температуре. Выбор отвердителя может оказывать заметное влияние на прочность клеевых соединений при сдвиге. Прочность клея повышается в случае применения в качестве отвердителей ароматических аминов вместо алифатических.

Полиамиды

К отвердителям этого типа относятся версамиды, получаемые на основе аминов (например, ДЭТА) и дикарбоновых кислот. При комнатной температуре процесс отверждения версамидами проходит медленно. Для снижения вязкости и облегчения операции смешения с эпоксидной смолой их нагревают. Если требуется более быстрое отверждение, полиамиды частично заменяют на ДМФ 30.

Алифатические амины и полиамиды являются эффективными эластифицирующими (флексibiliзирующими) агентами, и для отвержденных ими эпоксидных смол характерны очень хорошие механические, физические и химические свойства. Усадка при отверждении композиций незначительна. Клеевые соединения имеют меньшую теплостойкость, чем в случае использования других отверждающих систем (как правило, не выше 80°C). Системы, отвержденные ароматическими аминами, имеют более высокую теплостойкость и удовлетворительно работают при температурах до 120...175°C. Для некоторых отверждающих систем характерна быстрая потеря композицией адгезии при температуре 150°C.

Ангидриды кислот

Кроме упомянутых выше отвердителей, для специальных целей могут употребляться ангидриды ароматических и циклических кислот, например фталевый ангидрид (ФА), пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) и хлорэндиковый ангидрид (ХЭА). Хотя термостабильность таких композиций (длительная до 150°C и кратковременная до 260°C) выше, чем для систем, отвержденных аминами, технологические трудности препятствуют широкому использованию их в качестве отвердителя в клеящих материалах. Ангидриды обычно являются твердыми продуктами или вязкими жидкостями, и для их равномерного распределения в эпоксидных смолах используется нагрев; в результате жизнеспособность композиций значительно снижается. Для обеспечения хороших свойств при повышенных температурах необходимы высокие температуры отверждения. Комплекс трехфтористого бора и моноэтиламина (ВРЗ, МЭА) применяется в качестве отвердителя для однокомпонентных клеевых композиций и представляет собой латентный катализатор, активируемый при нагревании. Этот отвердитель не рекомендуют использовать в клеевых композициях, хотя он широко используется в электротехнической промышленности. Для клеевых композиций характерна плохая воспроизводимость значений прочности на сдвиге. Недостатком также является чувствительность таких клеев к влаге. Жизнеспособность композиции при содержании катализатора в количестве 1...2% встывает около 1 г. Отверждение проходит за 4...6 ч при температуре 110°C.

Работоспособность при воздействии различных факторов. Зависит от температуры композиции (типа применяемого модифицирующего агента и отвердителя); устанавливается в соответствии с данными фирм-разработчиков или опытным путем. Как правило, клеевые соединения сохраняют исключительную прочность и долговечность при воздействии различных сред. Прочность клеевых соединений, в общем, мало изменяется при воздействии климатических условий в течение нескольких лет или при контакте с маслами, смазками, углеводородными топливами, щелочами, ароматическими растворителями, кислотами, спиртами, в условиях холодной или теплой погоды. Стойкость к воздействию кетонов и эфиров обычно низкая. Некоторые композиции нестойки по отношению к жидкостям и маслам и могут терять прочность при продолжительной выдержке в воде (особенно горячей). Например, низкая стойкость при воздействии горячей воды и щелочей является отличительной особенностью эпоксидных клеев, отвержденных полиамидами. Системы, отвержденные полиаминами и ангидридами, имеют низкую морозостойкость, в то время как

клеи, в которых в качестве отвердителя использованы полиамиды, удовлетворительно ведут себя даже при криогенных температурах (до -200Х). Для композиций, отвержденных ангидридами и полиаминами, характерна максимальная теплостойкость; теплостойкость систем, отвержденных полиамидами, ограничивается примерно 70С.

Области применения. Клеи рекомендуются в качестве универсальных конструкционных клеев для склеивания различных материалов, например металлов, стекла и керамики, древесины, бетона, терморезистивных пластиков (полиэфирных и фенолоформальдегидных). Наиболее широкое промышленное применение находят в следующих областях:

- авиационная промышленность. Для склеивания алюминиевых сплавов между собой и с другими металлами, панелей из пенопласта и сотовых трехслойных конструкций, топливных баков из полиэфирного стеклопластика, вулканизированных резин с металлами; для замены клепаных соединений;

- автомобильная промышленность. Для приклеивания усиливающих элементов к легким металлам с целью повышения их жесткости в случаях, когда сварка может привести к деформированию и нарушению окраски узла; для замены операции пайки при изготовлении кузовов; при сборке кузовов из стеклопластика для склеивания корпусов автомобильных аккумуляторных батарей;

- электротехническая и электронная промышленность. В качестве покрытия для защиты от направленного внутрь взрыва вакуумных электронных ламп; для изготовления пластин якорей электрических двигателей и трансформаторов, в качестве герметизирующих материалов для печатных схем; для изготовления многослойных печатных схем, например, для приклеивания медного покрытия к панели печатной схемы, изготовленной из фенольного пластика; при сборке приемников и приборов; при изготовлении оптических элементов;

- строительство. Для приклеивания керамических плиток, стальных панелей покрытий пола, ремонта бетона, приклеивания резины и пластиков к керамическим плиткам для ремонта дорог и мостов;

- деревообрабатывающая промышленность. Для изготовления слоистых балок. Хотя для этой цели применяют главным образом клеи на основе резорциновых смол, для усиления отдельных слоев, между которыми отсутствует контакт, используются эпоксидные клеи;

- другие отрасли промышленности. Для ремонта инструментов промышленного и бытового назначения; при сборке судостроительных конструкций; при изготовлении наждачной бумаги; для склеивания стекла, металлов и других материалов при изготовлении художественных изделий. Качество склеивания эпоксидными клеями кремнийорганических резин и резин на основе бутилкаучука, виниловых пластиков (эластичных), полиэтилена, полипропилена и фторопластов низком. В случае трех последних материалов можно добиться удовлетворительного склеивания, используя специальные способы подготовки поверхности под склеивание.

Дополнительные сведения. Эпоксидные смолы как компоненты клеев имеют ряд преимуществ перед другими полимерами, основными из которых являются:

- высокая поверхностная активность и хорошие смачивающие свойства по отношению к большому числу материалов;

- высокая когезионная прочность отвержденных полимеров, которая часто превосходит прочность склеиваемых материалов;

- отсутствие летучих продуктов в процессе отверждения, что снижает до минимума усадку и позволяет проводить склеивание больших поверхностей без давления при отверждении (при использовании других клеев часто необходимо делать дренажные отверстия для удаления выделяющихся при отверждении летучих побочных продуктов);

- малая усадка по сравнению с усадкой полиэфирных, акриловых и виниловых клеев (напряжения, возникающие в отвержденном клеевом шве, незначительны);

- низкая ползучесть и более высокое сохранение прочности при длительном нагружении по сравнению с термопластичными клеями;

- возможность улучшения требуемых свойств путем подбора смолы и отвердителя, добавления другого полимера или введения наполнителя.

Характерные эпоксидные композиции рассматриваются ниже.

Предел прочности клеевых соединений металлов при сдвиге у эпоксидных клеев составляет от 700 до 5000 Н/см² в зависимости от рецептуры. В случае отверждения при повышенных температурах прочность клеевых соединений значительно выше, чем у соединений, отвержденных при комнатной температуре. Ударная вязкость посредственная, а прочность на отрыв и раскалывание очень низкая, если только эпоксидная смола не модифицирована эластифицирующими полимерами (например полисульфидами, полиамидами или полиуретанами), что придает отвержденным полимерам стойкость к вибрационным, ударным и отдирающим нагрузкам. Однако в связи с тем, что модифицирующие добавки имеют термопластичную природу, их введение снижает теплостойкость клеев.

Эпоксидно-полиуретановые клеи

Химическая природа. Смесь эпоксидной смолы с уретановым (карбаматным) полимером.

Физическое состояние. Однокомпонентные пастообразные составы с латентным катализатором (дициандиамидом) и алюминиевым наполнителем.

Срок хранения при 20°C. Более 1 г.

Жизнеспособность при 20°C. Неограниченная.

Механизм отверждения. Полимеризация.

Технологические особенности. Отверждаются в течение 1 ч при 182°C (максимальные адгезионные свойства невозможно получить в случае отверждения при температурах ниже 180°C). При склеивании достаточно приложить давление от 4 до 20Н/см².

Работоспособность при воздействии различных факторов. Долговечность этих клеев в различных условиях эксплуатации не была оценена в какой-либо значительной степени. Сохранение эластичности при низких температурах объясняет отмеченную ниже высокую прочность при отрыве.

Области применения. В качестве конструктивных клеев для металлов, например нержавеющей стали, алюминиевых сплавов, меди, титана, если требуется сочетание высоких прочностных характеристик при отрыве и отрыве (особенно для использования при низких температурах).

Дополнительные сведения. Клеи на основе эпоксидных смол, модифицированных уретаном, являются материалами, разработанными для повышения недостаточной прочности при отрыве, свойственной эпоксидным клеям, и в противоположность эпоксидно-нейлоновым композициям лишены таких недостатков, как ограниченная стойкость при повышенных температурах и влажности.

Деформационная теплостойкость равна 82°C. Легкость совмещения компонентов в сочетании с простотой переработки, характерной для немодифицированных эпоксидных смол, указывают на перспективность применения этих систем.

Тема 3.2. Общая характеристика клеевых материалов. Материалы поликонденсационного типа.

При реакции поликонденсации в отличие от реакции полимеризации большая молекула полимера получается соединением в определенной последовательности Молекул двух или более мономеров различных веществ. При этой реакции, кроме молекул полимера, образуются побочные продукты — вода и другие вещества. Химический состав конечных продуктов заметно отличается от состава исходных мономеров.

Из поликонденсационных полимеров в качестве вяжущих веществ применяют фенолоальдегидные, карбамидных, полиэфирные и полиэпоксидные смолы.

Фенолоальдегидные смолы получают путем химической реакции поликонденсации между фенолами и альдегидами. К группе фенолов относятся: собственно фенол, крезол, ксиленол, а к альдегидам — группа органических соединений, в которую входят формальдегид, фурфурол (сельскохозяйственные отходы) и лигнин (отходы целлюлозного производства).

В зависимости от исходного сырья и технологического процесса получения фенолоальдегидные смолы могут быть двух типов: термореактивными и термопластичными. Низкомолекулярные термопластичные смолы называют новолачными.

Твердение фенолоальдегидных смол, применяемых для клеев и мастик, чаще всего достигается добавкой отвердителей — веществ, способствующих дальнейшей полимеризации молекул смолы.

Большинство составляющих фенолоальдегидных смол обладает сильными токсическими свойствами, поэтому при работе с ними надо соблюдать правила техники безопасности.

Из фенолоальдегидных смол наиболее распространены фенолоформальдегидные. Фенолоформальдегидные смолы (ГОСТ 18694—73) применяют для изготовления древесноволокнистых и древесностружечных плит, слоистых пластиков, сотовых, водостойкой фанеры, минераловатных и стекловатных матов, а также для приготовления клеев и мастик.

Фурфурольные смолы по некоторым показателям превосходят фенолоформальдегидные. Они лучше пропитывают наполнитель и из них получают изделия наиболее однородного цвета и лучшего внешнего вида.

Фенололигниновые смолы пока в строительстве почти не применяют.

Дифенилкетоновая смола — разновидность фенолоальдегидных смол — является продуктом термической переработки фенолов эстонских горючих сланцев. В отличие от фенольных смол в мономер этой смолы входит не одна, а две молекулы фенола, чем обусловлено ее название. Промышленность выпускает три вида этих смол: ДФК1А, ДФК8 и ДФК9. В отделочных работах для получения клеящей мастики применяют смолу ДФК8, в которую для повышения эластичности добавляют капрон в виде отходов производства.

Кроме фенольных смол, с формальдегидом получают резорцинформальдегидные полимеры. В процессе поликонденсации резорцина и формальдегида образуются пространственные молекулы, т. е. термореактивный полимер. Однако переходу в состояние полного отверждения и нерастворимости предшествует, стадия промежуточного состояния, которая характеризуется сохранением слабой растворимости и способностью набухать в растворителях. Учитывая, что реакция поликонденсации резорцина с формальдегидом может происходить при обычных температурах, из резорциновых смол получают замазки и клеи, твердеющие без нагревания.

Резорциновые смолы в отвержденном состоянии обладают значительно большей теплостойкостью и твердостью, чем фенолоформальдегидные.

На основе резорциновых смол изготавливают прессматериалы для производства изделий крупных габаритов, отверждаемых при низких давлениях и низких температурах, а также клеи.

Карбамидные (мочевинформальдегидные) смолы (ГОСТ 14231—69) продукт реакции поликонденсации карбамида (мочевины) и ее производных, в частности меламина с формальдегидом.

Карбамид — это азотистое соединение, получаемое при нагревании двуокиси углерода и аммиака под давлением.

Основные преимущества карбамидных смол по сравнению с фенолоальдегидными — светостойкость, твердость и отсутствие запаха. Карбамидные смолы дешевле фенолоальдегидных. Изделия из карбамидных смол бесцветны или имеют светлую окраску, что очень важно, например для изготовления отделочных строительных материалов. Однако по другим показателям, в частности по водо- и теплостойкости, карбамидные смолы уступают фенолоальдегидным.

Из карбамидных смол изготавливают главным образом пластмассы (литые пластмассы, пресспорошки), лаки, клеи и пористые материалы. Из карбамидных смол и листовых наполнителей (бумаги) получают слоистые пластики, из которых изготавливают облицовочные листы и плитки. Их используют также для получения древесностружечных плит и пенопластов. Благодаря бесцветности и хорошей светостойкости карбамидные смолы используют в производстве лаков и эмалей. На основе этих смол получают клеи для склеивания древесины (фанеры), а также пористых материалов.

Наряду с мочевинформальдегидными смолами в промышленности применяют и меламинаформальдегидные смолы. Преимущества этих смол по сравнению с фенолоальдегидными и мочевинформальдегидными: быстрое затвердевание, блеск, высокая твердость, большая водостойкость. Чтобы меламинаформальдегидные смолы растворялись в

органических растворителях, их модифицируют, т. е. несколько изменяют их свойства, вводя различные добавки. Немодифицированные меламиноформальдегидные смолы растворимы в воде, поэтому их, как правило, применяют в виде водных растворов. Меламиноформальдегидные смолы светостойки, прозрачны нетоксичны.

Смеси из меламиноформальдегидных, фенолоформальдегидных и других полимеров в сочетании с древесными наполнителями (шпоном, целлюлозой, тканью и бумагой) применяют для производства облицовочных плит, строительного-архитектурных деталей. Часто меламиноформальдегидные смолы используют в смеси с другими смолами.

Клеи из меламиноформальдегидных смол по прочности и влагостойкости не уступают фенолоформальдегидным. Их выпускают в жидком и пастообразном состояниях. Наряду с чистыми мочевино и меламиноформальдегидными смолами широко применяют мочевиномеламиноформальдегидные смолы (продукт комплексной мочевиномеламиновой конденсации с формальдегидом).

Полиуретановые смолы изготовляют из уретана (этилового эфира карболовой кислоты). Выпускаемая промышленностью смола ПУ1 представляет собой белый порошок. Она устойчива к воздействию разбавленных кислот, щелочей, углеводов, альдегидов, жиров, органических и минеральных масел.

Полиуретановые смолы применяют для изготовления волокон, пластмасс, лакокрасочных покрытий и клеев. В строительстве их применяют также в виде жесткой пены для тепло и гидроизоляции.

К полиэфирным полимерам, иногда называемым алкидными полимерами, относится большая группа полимеров с различными свойствами. Эти полимеры легкоотверждаются и поддаются формованию при низких давлениях и температуре. Особенно широко используют полиэфирные в малярных работах для получения шпатлевочных, окрасочных и лаковых составов. В облицовочных работах используют глифталевый полимер, на основе которого изготовляют алкидный линолеум и полиэфирмалеинаты. Примером последних может служить полиэфирная смола ПН1 (СТУ 3014086—63), применяющаяся для устройства мастичных полов. По химическому составу она представляет собой раствор в стироле высоковязких и твердых полимерных продуктов поликонденсации диэтиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридами. По внешнему виду это прозрачная жидкость желтого цвета с плотностью 1,12—1,18 г/см³ и вязкостью по вискозиметру ВЗ1 20—40 с.

Отверждение ее происходит за счет сополимеризации полиэфира со стиролом с образованием нерастворимого полимера трехмерной структуры. Ускоряют процесс отверждения введением добавок: инициаторов и ускорителей.

Эпоксидные полимеры — продукты поликонденсации хлорированных глицеринов с двух или многоатомными фенолами. Плотность их 1,14—1,25 г/см³.

Они прочны, обладают высокой адгезией ко всем строительным материалам, в том числе и к металлам, малой усадкой при твердении — в пределах 0,5—0,1%, хорошо сочетаются с другими полимерами. Твердение эпоксидных смол происходит при введении в раствор затвердителя (чаще всего полиамина). При этом смола переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. При твердении они не выделяют других побочных летучих веществ, кроме растворителя и некоторых отвердителей.

В затвердевшем состоянии они устойчивы в отношении многих химических реагентов, главным образом щелочей. Кислотостойкость их также довольно высока, но при воздействии концентрированных кислот в подогретом состоянии она ниже, чем у фенольных смол. В затвердевшем состоянии эти смолы совершенно нетоксичны. Растворяются они в спирте или ацетоне. Недостаток, ограничивающий их применение, — высокая стоимость; в растворимом состоянии они раздражающе действуют на слизистые оболочки.

Кроме того, жидкие эпоксидные смолы обладают высокой вязкостью, что затрудняет работы с ними. Добавка большого количества летучего растворителя сильно увеличивает усадку полимера, что нежелательно, так как может вызвать большие скалывающие напряжения в клеящем слое. Чтобы избежать этого, используют свойство эпоксидных смол совмещаться с полиэфирными, стиролом, дибутилфталатом, тиаколом и др. Такие модифицированные эпоксидные смолы называют эпоксидными компаундами. В зависимости от состава

компаунда ему присваивается определенный номер. В отделочных работах эпоксидные смолы применяют в виде компаундов.

В 1994 году половина всего мирового производства терморезактивных смол приходилась на формальдегидные смолы. Основными производителями их были США, Япония, Германия, Россия. В России в деревообработке используется примерно 85% выпуска карбамидных смол и только 15% фенолоформальдегидных. Непрерывный синтез смол производится на 17 химических предприятиях, а периодический – на 39 деревообрабатывающих. Всего в России имеются мощности по производству синтетических смол в объеме 712,5 тыс. т (1996 г.), а коэффициент использования мощности предприятий колеблется от 38 до 85%.

Терморезактивные смолы и клеи на их основе

1. Карбамидоформальдегидные смолы и клеи на их основе

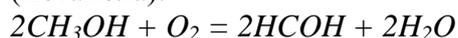
Данные смолы впервые были синтезированы в 1929 году. Исходными материалами для них являются карбамид и формальдегид.

Карбамид (мочевина)- $CO(NH_2)_2$ -амид угольной кислоты. Это белое кристаллическое вещество с плотностью 1,33 г/см³ и температурой плавления 130—135°C, хорошо растворимый в воде. Получают карбамид из аммиака и угольной кислоты:



Карбамид применяют не только для производства синтетических смол, но и в сельском хозяйстве как азотное удобрение и добавку к кормам. Кормовой карбамид содержит больше примесей и не пригоден для химического производства.

Формальдегид $HCHO$ является простейшим альдегидом и получается из метилового спирта (метанола):



Это активное химическое вещество представляет собой бесцветный газ с резким запахом. В промышленности используется водный раствор формальдегида, называемый *формалином* и применяемый также для дезинфекции, протравливания семян и т. п.

Реакция мочевины с формальдегидом идет сначала в слабо щелочной и кислой среде, получаются растворимые в воде продукты, которые затем в более кислой среде переходят в смолообразные вещества. Соотношение исходных компонентов мочевины-формальдегид находится в пределах 1:1,5—1:2,0. С увеличением доли формальдегида уменьшается опасность желатинизации смолы, но возрастает ее токсичность. В последние годы четко прослеживается тенденция снижать соотношение компонентов вплоть до величины 1:1,1 с целью снижения токсичности клееной продукции.

В нашей стране для синтеза смол используется обычно 37%-ный формалин, в то время как импортные клеи изготавливаются с использованием формалинового концентрата (формконцентрата), который более экологичен, требует при синтезе смол меньших энергозатрат, увеличивает производительность реакторов и хранится практически бесконечно долго. Производство формконцентрата марки 1ГР-85 основано на высокоэкономичном процессе полной конверсии метанола на железо-молибденовом оксидном катализаторе в реакторах трубчатого вида. На выходе из реактора формальдегидно-воздушная смесь подается в абсорбционную колонну, где формальдегид поглощается раствором карбамида с образованием формалинового концентрата. Выходящий воздух с остатками формальдегида подается в каталитический конвертер для дожигания вредных веществ. Формконцентрат способен синтезировать смолы класса токсичности Е1 и Е0.

КФ-смолы представляют собой сиропообразные жидкости с концентрацией 60—65% после отгонки воды под вакуумом (вакуумированные смолы). Данные смолы являются наиболее распространенными в деревообрабатывающей промышленности. В системе Минлеспрома СССР их выпуск в 1990 году составил 365 тысяч тонн. Широкое применение таких смол и клеев на их основе обусловлено рядом преимуществ: высокая скорость отверждения, низкая стоимость клеев, высокая прочность клееного шва, слабый запах и бесцветность клея. К недостаткам КФ-клеев следует отнести в первую очередь, их ограниченную водостойкость и теплостойкость в пределах температур от -40 до + 60°C, наличие токсичного

компонента — свободного формальдегида, значительную усадку клея, плохое зазорозаполнение и повышенную коррозионную опасность клеев. Эти недостатки обуславливают и область применения соответствующей клееной продукции — только в комнатных или защищенных от атмосферных воздействий условиях.

ГОСТ 14231—88 предусматривает 4 марки клеев:

КФ-О — малотоксичный, с содержанием свободного формальдегида до 0,25%; используются в основном для производства фанеры, для склеивания бумаги, в строительной промышленности и для других целей, кроме производства древесностружечных плит;

КФ-Б — быстротвердеющий; для облицовывания мебельных щитов в короткотактных однопролетных прессах, для производства фанеры, теплоизоляционных материалов;

КФ-Ж — с повышенной жизнеспособностью; для производства фанеры, деталей мебели, столярно-строительных изделий, для изготовления литейных стержней форм, укрепления грунтов;

КФ-БЖ — соединяющий преимущества двух предыдущих; для производства фанеры, деталей мебели, столярно-строительных изделий.

Кроме марки клея может указываться предпочтительная область применения связующих: для производства плит (*П*), для фанеры (*Ф*), для мебельного производства (*М*) и для литейного производства (*Л*).

Смолы представляют собой однородные суспензии от белого до светло-коричневого цвета без посторонних включений. Они имеют полную смешиваемость с водой в соотношении по объему 1: 2. При хранении смол допускается увеличение их норм вязкости.

Смолы должны применяться не ранее чем через 24 часа после изготовления. Все КФ-смолы могут использоваться как для холодного склеивания, так и для горячего в зависимости от вида отвердителя. При горячем склеивании должен применяться хлористый аммоний NH_4Cl (нашатырь) в виде 20%-ного водного раствора. Количество его по сухому остатку составляет 0,5—1,0%, в водном растворе - до 5%. При высокой температуре хлористый аммоний распадается на аммиак и соляную кислоту: $NH_4Cl = NH_3 + HCl$. В последнее время для карбамидных клеев, особенно используемых в плитном производстве, вместо хлорида аммония стали применять сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. В Германии, например, применение хлорида аммония запрещено из-за опасности образования диоксинов при сжигании остатков древесных плит.

При холодном склеивании отвердителем являются слабые кислоты, обычно щавелевая кислота $(COOH)_2$ -продукт синтеза едкого натра и оксида углерода - в количестве, зависящем от кислотности смолы, обычно 5—10 м. ч. в виде 10%-ного водного раствора.

Карбамидные смолы являются кислотоотверждаемыми, поэтому после добавки отвердителя их жизнеспособность невелика и составляет от двух до четырех часов. Области применения клеев, следующие: КФ-Ж, КФ-О-для производства фанеры, склеивания деталей мебели и столярно-строительных изделий; КФ-КБ -для изготовления древесностружечных плит; КФ-МТ, КФ-МТ-15, КФ-МТ-ПС, КФ-МЭЗ-1-для производства древесностружечных плит пониженной токсичности поддонным способом; КФПД, МФПД, ПКФ-М-для пропитки бумаг при облицовке древесностружечных плит горячим способом в одноэтажных или многоэтажных прессах.

Порошкообразные КФ-клеи получают распылением жидкой смолы и последующей ее сушкой горячим воздухом. В результате получают белый мелкодисперсный порошок, который следует хранить в герметичной таре при температуре не выше 20°C. Порошок полностью растворяется в воде. Преимущества клея -удобство транспортировки, хранения и приготовления. Отвердитель можно вводить прямо в порошок и таким образом получить самотвердеющие клеи с малым сроком хранения.

Помимо марок клеев, указанных в ГОСТ 14231—88, различными предприятиями по собственным техническим условиям выпускаются десятки других марок для конкретных областей использования.

На российском рынке наиболее низкую цену имеет смола КФ-МТ-15 (236\$ за 1 т), выпускаемая АО «Акрон», однако она не позволяет выпускать плиты класса Е1 из-за повышенного содержания формальдегида. Мировые цены на карбамидоформальдегидные смолы колеблются в пределах от 295 до 400\$/т в зависимости от качества продукции.

1.5 Показатели карбамидных смол, используемых в деревообработке

Для повышения эксплуатационных качеств КФ-смолы модифицируют специальными добавками или подвергают некоторым физическим воздействиям. Наиболее распространенными добавками являются:

1) *меламин* ($C_3H_6N_6$), который при реакции с формальдегидом дает развитую трехмерную структуру. Ввиду дороговизны меламина его добавка составляет не более 50—100% от количества карбамида. В результате получают смолы марок *ММС* и *ММФ*. Эти смолы обладают стойкостью к кипящей воде, как и фенольные, но отверждаются быстрее;

3) *латекс* (водно-каучуковая дисперсия) также повышает эластичность клеевого шва, его водо- и теплостойкость. Добавка-до 20%;

4) *резорциномеламиноформальдегидная смола РМ-1* служит как добавка к чистым карбамидным смолам для получения водостойкого клея „Карбофан“. Добавка составляет 15—20%. Модифицированная смола применяется для получения водостойкой фанеры-образцы после кипячения в течение 1 часа имеют прочность не ниже 1,2 МПа, а после 40 циклов испытаний на атмосферостойкость-не ниже 70% от начальной. Рецепт клея: смола *КФ-Ж* 100 м. ч., *РМ-1* 13—20 м. ч., хлористый аммоний 0,5—1,0 м. ч., каолин до 5 м. ч. Сухой остаток клея 50—54%, рН 7,0—7,1, время отверждения при горячем склеивании 50—120 с.

5) *азросил технический* (отход при производстве фтористого алюминия) может служить активным наполнителем, который снижает усадку клея на 40%, время отверждения при горячем склеивании уменьшается на 40%, а при холодном-в 1,5—2 раза. При этом возможно снижение температуры плит пресса со 120 до 95—100°C при том же времени отверждения.

2. Меламиновые смолы и клеи на их основе

Меламин ($C_3H_6N_6$) при реакции с формальдегидом дает более развитую трехмерную структуру, чем с карбамидом. Это обуславливает более высокую прочность и долговечность клеевого соединения. Ввиду дороговизны меламина его используют как добавку к карбамидным смолам. Достаточная водостойкость клеевого соединения достигается при содержании меламина не менее 15—20% от общей массы клея. Отвердитель — хлористый аммоний (0,5—1,0%) или фосфорная кислота. Однако прямая модификация карбамидных смол меламином не получила распространения из-за трудностей растворения меламина при комнатной температуре и увеличения времени отверждения в 1,25—2 раза. Значительно лучшие результаты дает совмещение карбамидных смол с меламиноформальдегидными. Например, для получения водостойких стружечных плит применяют смесь меламиновой и карбамидной смол в соотношении 45:55.

Меламиноформальдегидные смолы могут отверждаться как при повышенной, так и при комнатной температуре (в последнем случае с добавкой кислого отвердителя). Помимо клеящих смол, большое распространение получили пропиточные меламиновые смолы, особенно в производстве отделочных и клеевых пленок.

В России промышленное производство меламина отсутствует и предприятия, выпускающие соответствующие смолы (в основном пропиточные), работают на импортном сырье. Мировые цены на меламиноформальдегидные смолы находятся в пределах 1500—1800 \$/т.

Характеристики и области применения смол, содержащих меламин

3. Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе

Фенолами называют соединения бензольного ряда, в которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами. В зависимости от количества гидроксильных фенолы подразделяются на одно- и многоатомные. К одноатомным относятся фенол, крезол, ксиленол. К двухатомным — резорцин. В нашей стране фенолы в основном получают из нефтепродуктов. Возможно также использование сланцев, каменного угля и древесных отходов.

Формула фенола (второе название — карболовая кислота) C_6H_5OH . Чистый фенол представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 43°C. Крезол дополнительно к гидроксилу (*ОН*) имеет метальную группу CH_3 . Он может существовать в форме орто-, пара или метакрезола. Их смесь называется трикрезолом и представляет собой прозрачную маслянистую жидкость темно-коричневого цвета с сильным запахом. Температура кипения 187—203°C, плотность 1,03—1,06 г/см³.

При реакции фенола с формальдегидом могут быть получены как термопластичные (новолачные), так и терморективные смолы в зависимости от соотношения исходных компонентов. При соотношении фенол: формальдегид в пределах 1:1—1:2 получают терморективные смолы, при избытке фенола — термопластичные.

Реакция поликонденсации проходит три стадии:

1) *Резол* — начальная стадия. Строение молекул линейное. Молекулярная масса 700—1000. Продукт хорошо растворим, при нагревании плавится.

2) *Резитол* — промежуточная стадия. Молекулы имеют пространственную структуру. Продукт не растворяется, а только набухает в органических растворителях. При нагревании только размягчается.

3) *Резит* — заключительная стадия. Продукт представляет собой твердое тело высокой прочности и твердости.

При склеивании древесины применяют резольные смолы горячего и холодного отверждения. Смолы горячего отверждения имеют повышенную щелочность и непригодны для холодного склеивания. При горячем склеивании фенольными смолами отвердитель не требуется. Катализатором реакции является высокая температура, и понятия клей и смола здесь идентичны. При холодном склеивании отвердителем являются сульфонафтенновые кислоты (так называемый «контакт Петрова») в количестве до 20 % и более. Однако по экологическим соображениям выпуск сульфонафтенновых кислот в последнее время прекращен и на смену им выпускается для этих целей диэтиленбензосульфокислота (БСК).

Преимущества фенольных смол по сравнению с карбамидными — высокая водо- и атмосферостойкость клеевых соединений. Недостатки клеев — более высокая цена, малая скорость отверждения, более высокая токсичность. Клей дает темный клеевой шов, имеется опасность кислотного повреждения древесных волокон, некоторые марки клеев требуют подсушки после нанесения. Фенольные смолы применяются в основном для производства водостойкой фанеры горячим способом, а также для пропитки шпона в производстве бакелизированной фанеры и древесно-слоистых пластиков (табл. 1.8 и 1.9)

Мощности российских заводов по производству фенолоформальдегидных смол на 1996 г. составляли 180,2 тыс. т. Цены на смолы марок СФЖ-3014 производства АО «Карболит» в 1995 г. была 437\$/т. На мировом рынке стоимость фенолоформальдегидных смол находится в пределах 800—1000 \$/т.

Модификация фенолоформальдегидных смол возможна с помощью следующих добавок:

а) *Синтетический каучук*. Для смол СФЖ — 3013—3014, применяемых для производства водостойкой фанеры из древесины хвойных пород, добавка составляет до 7 м. ч. каучука, который хорошо стабилизирует вязкость клея и дает хорошее качество холодной подпрессовки и горячего склеивания.

б) *Лигнинная мука*. Применяют муку помола 140 с насыпной плотностью 300—400 кг/м³ в количестве до 5 м. ч.

в) *Жидкие и твердые лигносульфонаты*. Могут заменить до 20% фенола при производстве фенольных смол.

Помимо однокомпонентных (то есть без отвердителя) фенольных клеев горячего отверждения, находят применение клеи с отвердителями, которые повышают степень поликонденсации связующих и сокращают цикл прессования. Для смол СФЖ-3014, СФЖ-Н, Экстер-417 и Экстер-442 можно использовать углекислый калий (K_2CO_3) в виде 50%-ного раствора или комбинированный отвердитель (КО), который готовят путем растворения двуххромовокислого калия или натрия в воде, нагретой до 60 °С. Туда же загружают карбамид до полного растворения.

Аналогичную роль играет и модифицирующе-отверждающая добавка — смола РМ-1 с комбинированным отвердителем в соотношении (75...90): (10...25) в количестве до 5 м. ч. Среди наполнителей для фенольных смол горячего отверждения используется мел (3—12 м. ч.), древесная или пшеничная мука (3—6 м. ч.), карбоксиметилцеллюлоза (3—6 м. ч.), уротропин (3,5 м. ч.). Мел и древесная мука придают клею нужную вязкость, пшеничная мука — необходимую липкость и повышение качества клеевого шва.

Показатели клеящих фенольных смол типа СФЖ

Показатель	-3011	-3013	-3014	3013Д	-3024	-5114
Вязкость (ВЗ-246, сопло 4 мм), с	120—	40—	17—	40—		40—
	400	130	90	130	-	130
Массовая доля нелетучих веществ, %	43—	39—	46—	39—	20—	45—
	47	43	52	43	25	50
Массовая доля щелочи, %	3—3,5	4,5—	6,0—	3,5—	1,5—	3,0—
		5,5	7,5	4,5	3,5	4,0
Массовая доля свободного фенола, %, не более	2,15	0,18	ОД	0,05		
Массовая доля своб. формальдегида, %, не более	1,0	0,18	0,1	0,18	ОД	0,1
Время желатинизации при 100°С, с	55—	50—				
	100	120				

Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после кипячения в воде в течение одного часа, МПа, не менее

Показатели пропиточных фенольных смол

Показатель	ЛБС-1	ЛБС-2	ЛБС-9	ЛБС-21	ЛХС-2	СБС-1
Массовая доля смолы, %	50—60	60—75	53—	43—	50—60	50—60
			60	50		
Динамическая вязкость, мПа-с	60—	До 5000	80—	15—	100—	110—
	1000		300	111	750	300
Массовая доля св. фенола, %	9—10	11,5	2,5	8,5	9	
Время желатинизации при 150°С, с	50—	50—	60—	50—	55—	55—90
	120	120	90	90	100	

Гарантийный срок хранения при температуре не выше 20°С, мес.

Рецепты фенольных клеев горячего отверждения

Компонент	Рецепт 1	Рецепт 2
Смола СФЖ-3014, -3013	100	100
Комбинированный отвердитель	15—20	6—8
В том числе: двуххромовокислый калий	2—3	2—3
двуххромовокислый натрий	2—3	2—3
карбамид		
Время отверждения: при 100°С	37—45с	30—35с
при 20°С	8—12ч	8—12ч

4. Резорциновые и фенолорезорциновые смолы

Резорцин является двухатомным фенолом $C_6H_4(OH)_2$. Это бесцветное или слабо окрашенное кристаллическое вещество со слабым запахом. Температура плавления составляет 118°С, легко растворим в воде и спирте. Наличие двух функциональных групп *ОН* делает резорцин более высокореакционным веществом, чем обычный одноатомный фенол, что позволяет получать в результате реакции поликонденсации с формальдегидом клеевой шов более плотной объемной структуры с более высокими физико-механическими показателями.

Чистые резорциноформальдегидные смолы являются термопластичными. Их основное преимущество перед фенольными заключается в том, что они отверждаются в щелочной среде и имеют более высокую концентрацию (60—65%). При холодном склеивании отвердителем является *параформальдегид (параформ) $-(CH_2O)_n$* , добавка которого создает избыток формальдегида и делает смолу термореактивной. К таким смолам относится *ФР-12*, используемая для клееных деревянных конструкций и удобная для склеивания в поле ТВЧ. Однако эта смола очень дорога ввиду дефицитности резорцина (примерно в 8 раз дороже фенольных смол).

Фенолорезорциновые и фенолоалкилрезорциновые смолы также отверждаются параформом и по качеству не уступают резорциновым клеям. Сюда относятся смолы марок *ФРФ-50* и *ДФК-14* с содержанием резорцина до 50%. Смола *ФРФ-50* содержит мало свободного фенола и вовсе не содержит горючих растворителей. Срок хранения смол — до 6 месяцев. *ДФК-14* несколько уступает по прочности, но в остальном имеет те же области применения — склеивание деталей строительных конструкций из хвойной древесины холодным или теплым способом.

Клеи данного типа отверждаются с выделением тепла, поэтому клееприготовительное оборудование должно иметь систему охлаждения. Жизнеспособность клеев при температуре 20°C составляет всего 1,5 часа.

Алкилрезорциновые смолы марок *ФР-100* или *ДФК-1АМ* получают при термическом разложении горючих сланцев (разработчик — Галлинский политехнический институт). Они вдвое дешевле резорциновых клеев и полностью обеспечены сырьевой базой. Срок хранения — в 3 раза выше, чем у фенольных смол. Новая технология синтеза позволяет получать смолу *ФР-100* с концентрацией до 58,6% и содержанием свободного формальдегида не более 0,12%. Кислотность (рН) среды составляет около 8, жизнеспособность клея-2 часа 45 минут, прочность при скалывании до 7,4 МПа.

Отвердители (параформ) поставляют в виде порошка с добавкой древесной муки (до 15%). Древесная мука является наполнителем, который повышает эластичность клевого шва, предотвращает комкование параформа и способствует появлению тикструпного эффекта, то есть способности клея удерживаться на вертикальной поверхности.

ФАРФ-60 — смола новолачного типа, продукт поликонденсации метилфенольных производных фенола и алкилрезорциновой фракции на основе параформальдегида. Представляет собой однородную жидкость темно-коричневого цвета. Поставляется вместе с отвердителем (пылевидный порошок серовато-белого цвета) в соотношении смола: отвердитель 100:12. Клей применяется для склеивания фанеры и древесины в поле токов высокой частоты.

ФР-12 — смола новолачного типа, продукт конденсации резорцина с формальдегидом. Представляет собой однородную прозрачную жидкость от красноватого до темно-коричневого цвета. Отвердитель — на основе параформальдегида. Компоненты поставляются комплектно в соотношении смола: отвердитель 100:13,5. Клей применяется для склеивания древесины и других материалов при комнатной температуре и при нагреве до 120°C.

ФР-100 — продукт конденсации алкилрезорциновой фракции с формальдегидом и *ФРФ-50К* — продукт конденсации метилфенолов с резорцином. Поставляются вместе с отвердителем на основе параформальдегида. в соотношении смола: отвердитель 100:13,5. Клей применяется для склеивания древесины и других материалов при комнатной температуре.

Характеристики смол, содержащих резорцин

	ФР-12	ФР-100	ФРФ-50К	
ФАРФ-60				
Массовая доля нелетучих веществ, %	-	65	55	55
Содержание св. формальдегида, %	-	-	1	-
Содержание свободного фенола, %, не более	5,3	-	-	5
Показатель рН смолы	7,5—8,5	7,9—8,5		
Вязкость смолы условная, с	35—70	30—95	25—105	25—105
Тонина помола отвердителя (остаток на сите с сеткой № 014К), %, не более	7	7	7	7
Жизнеспособность клея, ч, не менее	1,5	2—5	1,5	2—5
Время желатинизации, с, не более	45			
Предел прочности клевого соединения древесины при	6,5	-	6,5	6,5

скальвании, МПа, не менее:

- 13,0 13,0 13,0

Сосна, ель

Дуб, бук, граб

5. Другие термореактивные клеи

К фенольным смолам относятся клеи типа БФ. Это совмещённые бутвар-фенольные клеи. Бутвар (поливинилбутираль) получают конденсацией поливинилового спирта с масляным альдегидом, а затем смешивают спиртовые растворы бутвара и фенолоформальдегидной смолы. Выпускают три марки клея:

а) БФ-2 имеет соотношение смолы и бутвара 50: 50. Клей устойчив в кислой среде при нагревании до 80 °С. Применяется для склеивания металлических и неметаллических материалов, работающих при повышенных температурах и в кислой среде. Может использоваться как подслои при склеивании древесины с металлом;

б) БФ-4 имеет соотношение компонентов 15:85. Он более эластичен, устойчив в щелочной среде, но менее термостоек. Применяется для материалов, работающих под воздействием вибрации, а также в щелочной среде при низкой температуре. Клей может склеивать самые разнообразные материалы (пластмассы, стекло, фарфор, текстолит и пр.);

в) БФ-6 имеет еще большее количество поливинилбутираля и обладает высокой эластичностью. Его применяют для склеивания тканей, фетра, войлока, а также в медицинских целях для изоляции мелких ран.

Характеристики клеев типа БФ

Эпоксидные клеи также относятся к термореактивным поликонденсационным смолам. Они представляют собой продукт реакции двухатомных фенолов с эпихлоргидрином. Это высоковязкая жидкость с большим сроком хранения. Преимущества эпоксидных клеев заключаются в очень малой усадке, что связано с наличием в них реактивных растворителей, то есть веществ, играющих двойную роль в клее-они не только снижают вязкость, что важно в начальный момент склеивания, но и вступают в реакцию с основными компонентами смолы. Это приводит к плотной структуре клеевого шва и обеспечивает высокую прочность, упругость и долговечность клеевых соединений.

Основой большинства эпоксидных смол являются диановые смолы ЭД-20 и ЭД-16 (ГОСТ 10587—93).

Раздел 4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов

Тема 4.1. Природные пленкообразователи. Характеристика, свойства пленки.

Пленкообразователи на основе природных веществ и продуктов их переработки начали применяться для покрытий изделий из древесины на самых ранних стадиях развития материальной культуры человечества. К таким пленкообразователям в первую очередь относятся растительные масла.

Применяются также природные и ископаемые смолы, битумы. Особенно широкое применение получили пленкообразователи на основе природного полимера — целлюлозы. Для изделий из древесины это прежде всего эфиры целлюлозы, а из них — нитроцеллюлоза. Несмотря на интенсивное развитие производства синтетических пленкообразователей, некоторые природные материалы до настоящего времени не потеряли своего значения. Так, например, производство нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов в нашей стране за период 1955—85 гг. выросло в 3 раза.

Преимуществом природных пленкообразователей, особенно таких, как растительные масла и целлюлоза, является их возобновляемость, в то время как сырье для синтетических пленкообразователей (газ, нефть, каменный уголь) не возобновляется, а запасы его постепенно сокращаются.

Растительные масла. Растительные масла извлекают из семян или плодов маслических культур прессованием или экстракцией растворителями.

По химическому составу растительные масла представляют собой полные эфиры глицерина и жирных кислот (триглицериды) :

$\text{CH}_2\text{-O-COR}$

$\text{CH}_2\text{-O-COR}'$,

где R, R' - радикалы одноосновных жирных кислот.

Жирные кислоты, входящие в состав масел, имеют четное число атомов углерода. Они могут быть насыщенными и ненасыщенными. Из насыщенных кислот в маслах чаще всего содержатся пальмитиновая и стеариновая кислоты. Ненасыщенные кислоты, входящие в состав масел, содержат одну - олеиновая), две (линолевая) и три (линоленовая) двойных связи в молекуле. Особенностью ненасыщенных жирных кислот является способность к реакциям присоединения, окисления и полимеризации.

Присутствие ненасыщенных кислот придает маслам способность отверждаться на воздухе в результате окисления и полимеризации с образованием пространственной структуры молекул. В зависимости от преобладания кислот того и иного типа меняются свойства масел, в частности способность к химическим превращениям, в результате которых можно получать твердые покрытия.

По способности к высыханию растительные масла делятся на три основные группы:

1) высыхающие: тунговое, льняное, конопляное и перилловое масла. Способность их к высыханию определяется наличием большого количества ненасыщенных жирных кислот с двумя и тремя двойными связями. После высыхания образуются прочные, неплавкие и нерастворимые покрытия

2) полувсыхающие: подсолнечное, кукурузное, соевое, маковое, т.е. в основном пищевые масла. Эти масла содержат жирные кислоты с одной и двумя двойными связями и характеризуются относительно замедленным процессом высыхания. Они образуют покрытия недостаточно высокой прочности и частично растворимые в органических растворителях;

3) невысыхающие: оливковое, хлопковое и кокосовое масла. В этих маслах содержатся в основном насыщенные жирные кислоты, что не может обеспечить их высыхание и образование покрытий. К невысыхающим маслам относится также сырое касторовое масло, которое используется преимущественно в качестве пластифицирующих добавок.

Специальной обработкой — дегидратацией многие невысыхающие и полувсыхающие масла можно сделать высыхающими, особенно при горячей сушке.

Масла, используемые для получения высококачественных лакокрасочных материалов, прежде всего подвергаются очистке (рафинированию) с целью удаления нежировых компонентов и свободных жирных кислот. Очищенные сырые масла применяют в качестве модификаторов для получения других пленкообразователей, например алкидных олигомеров. Сырые масла не применяют в качестве самостоятельных пленкообразователей. Высыхание их происходит медленно (3 ... 7 сут), а качество получаемых покрытий оказывается невысоким: они обладают недостаточным блеском, а также низкими твердостью и прочностью.

Качество покрытий повышается в результате специальной предварительной обработки растительных масел: окислирования или термической полимеризации. Окислирование — принудительная продувка воздуха или кислорода через всю массу масла при температуре не выше 150°C.

Термическая полимеризация предусматривает термообработку масел при температуре 250 . . . 300 °C, которую проводят при ограниченном доступе или полном отсутствии воздуха. Обработанные тем или иным указанным способом масла носят названия окислированных или полимеризованных.

Другой способ получения высококачественных лакокрасочных материалов на основе растительных масел — модификация масел соединениями других типов, например различными непредельными мономерами (малеиновым ангидридом, стиролом, акрилатами и др.). Полученные сополимеры широко используются при создании защитно-декоративных покрытий.

Для ускорения пленкообразования в маслосодержащие лакокрасочные материалы вводят соединения некоторых металлов, оказывающих каталитическое действие на процесс отверждения. Эти катализаторы называют сиккативами. Наиболее распространенные сиккативы — соли металлов и одноосновных органических кислот, преимущественно нафтенаты, линолеаты, резинаты. В сиккатив входят Co, Mn, Pb и другие металлы. Каталитическое действие сиккативов заключается в том, что ионы металла при

окислительной полимеризации способствуют образованию свободных радикалов, которые ускоряют процесс отверждения покрытий.

Сиккативы обычно вводят в маслосодержащие лакокрасочные материалы при их изготовлении в строго определенных количествах. Избыток сиккативов не только не ускоряет, но может привести к замедлению процесса отверждения и преждевременному старению покрытия, так как действие их не прекращается и после формирования покрытия.

Оптимальное количество сиккатива, вводимого в лакокрасочный материал, как правило, подбирается экспериментально. При этом рекомендуемое содержание металла в процентах к массе масла может быть следующим (масляные лаки): кобальт — 0,05 . . . 0,15, марганец — 0,025 . . . 0,075, свинец — 0,5 . . . 1,5. Каталитическая активность сиккатива повышается, когда в его состав входят несколько металлов (смешанный сиккатив), например кобальт и марганец.

На основе продуктов переработки растительных масел приготавливают олифы, масляные лаки, краски и эмали, масляные грунтовки, порозаполнители и шпатлевки.

Олифы — пленкообразователи на основе переработанных растительных масел (окислированных или полимеризованных) с добавлением сиккативов и иногда органических растворителей. Олифы хорошо смачивают древесину, в тонком слое высыхают при комнатной температуре не более чем за 24 ч, образуя эластичные покрытия, не растворимые в воде и органических растворителях.

Распространено деление олиф на три группы: натуральные, уплотненные и синтетические. Натуральные олифы на 100 % состоят из высыхающих масел и их смесей с полувысыхающими маслами. Они могут быть получены оксидацией или полимеризацией с добавлением сиккативов.

Уплотненные олифы — растворы в органических растворителях (чаще всего в уайт-спирите) продуктов глубокой оксидации или полимеризации масел также с добавлением сиккативов. Обычно в состав уплотненной олифы вводится до 50 % растворителя. Часто эти олифы называют полунатуральными. Наиболее распространенным представителем этой группы олиф является олифа „оксоль“.

Свойства покрытий на основе уплотненных олиф хуже, чем на основе натуральных олиф, прежде всего по блеску, адгезии и долговечности. В то же время уплотненные олифы экономичнее, так как включают масла с большой вязкостью и относительно дешевый растворитель.

Синтетические олифы — продукты, получаемые в результате реакции переэтерификации растительных масел пентаэритритом. Алкидные олифы — 50 %-ные растворы в уайт-спирите полиэфиров, модифицированных маслами. Эти олифы образуют более атмосферостойкие и долговечные покрытия, чем натуральные и уплотненные олифы.

Масляные лаки — продукты совмещения высыхающих или полувысыхающих растительных масел с природными или синтетическими смолами с добавлением сиккативов при температуре 250 . . . 350 °С. В качестве природных смол используют эфиры канифоли, янтарь, копалы, в качестве синтетических смол — олигомеры конденсационного типа, например фенольные и алкидные.

Синтетические олигомеры полимеризационного типа, а также эфиры целлюлозы не применяются в масляных лаках вследствие их несовместимости с маслами.

Масляные лаки в зависимости от содержания в них масла разделяют на три группы: жирные, средние и тощие. Массовое содержание масла в жирных лаках составляет 75 %, в средних — 55 % и в тощих 30 % от пленкообразующей основы. Варьируя соотношения содержания масла и смолы в лаковой основе, можно изменять свойства лаковых покрытий в желаемом направлении.

Жирные лаки высыхают медленно (48 ч), покрытия их плохо шлифуются, но обладают эластичностью и атмосферостойкостью, что позволяет применять их для наружных работ. Средние лаки используют как для внутренних, так и для наружных работ. Тощие лаки высыхают быстрее (24 . . . 36 ч), покрытия их хорошо шлифуются, обладают некоторым блеском и большей твердостью, определяемой свойствами входящей в лак смолы, применяются в основном для внутренних работ.

Масляные краски — это суспензии пигментов или их смесей с наполнителями в олифах. Краски содержат сиккативы и ПАВ. Они бывают густотертые (пастообразными) и готовыми к употреблению (жидкими). Густотертые масляные краски перед употреблением разводят до технологической вязкости олифой или ее заменителями. Высыхают краски медленно (24 ... 48 ч). Их применяют в строительстве, например для окраски крыш и стен зданий.

Масляные эмали — пигменты, затертые на специально приготовленных масляных лаках. Покрытия их более блестящие и твердые по сравнению с покрытиями масляными красками. Лучшие эмали выпускаются на пентафталеовом лаке.

Масляные грунтовки, порозаполнители и шпатлевки представляют собой суспензии наполнителей и пигментов в растворах смол и высыхающих растительных масел с добавкой сиккативов и ПАВ.

Олифы, масляные лаки, краски и эмали до недавнего времени широко применяли в различных областях промышленности, в том числе в производстве изделий из древесины. Особенно широко применяли их в вагостроении, деревянном домостроении, производстве столярно-строительных изделий (окна, двери). Долгое время существовала операция, носящая название "олифовка", заключающаяся в пропитке поверхностного слоя древесины натуральной или уплотненной (полунатуральной) олифой. По существу это было грунтование поверхности, после которого для создания защитно-декоративного покрытия наносили масляные лаки, краски или эмали.

Применялись масляные порозаполнители, представляющие собой суспензию наполнителя в высыхающем масле или олифе. Для получения стабильных порозаполняющих составов, не расслаивающихся в течение длительного времени, в них вводили ПАВ, за счет чего образовалась эмульсия типа "вода в масле".

Массовый состав такого порозаполнителя следующий, %:

Олифа натуральная35,0

Растворитель (уйт-спирит, керосин.скипидар)13,0

ПАВ (например, ОП-10)2,0

Наполнитель (аморфные формы кремнезема и др.)50,0

Масляные порозаполнители пригодны только под шеллачные и нитро-целлюлозные лаки и лаки кислотного отверждения и непригодны под полиэфирные и полиуретановые покрытия.

В настоящее время маслосодержащие лакокрасочные материалы для создания защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов в промышленных условиях практически не применяются. Это объясняется их недостатками: большой длительностью высыхания покрытий и дефицитностью пленкообразователя (растительных масел). В то же время высыхающие и полу высыхающие растительные масла широко применяют для модификации алкидных олигомеров. Содержание масла в последних значительно меньше (на 15 ... 20 %), а покрытия образуются с более высокими эксплуатационными характеристиками.

Природные смолы. Природные смолы представляют собой органические вещества, в основном растительного и биогенного происхождения. В течение многих веков изготовление лакокрасочных материалов основывалось на применении природных смол. В настоящее время широко применяют различные синтетические смолы, почти полностью отказались от использования большинства природных смол, имеющих к тому же ограниченные сырьевые ресурсы. Многие смолы добывают только в странах с тропическим и субтропическим климатом.

Несмотря на это, краткое ознакомление с этими пленкообразователями. необходимо потому, что они обладают интересными, а иногда и уникальными свойствами, знания которых могут быть полезными при синтезе новых пленкообразующих веществ.

Природные смолы представляют собой сложные химические вещества, компонентами которых являются смоляные кислоты, одно- или многоатомные спирты (резинолы), эфиры смоляных кислот и резинолов или одноатомных фенолов (таннолов), инертные углеводороды (резены). Химизм образования природных смол мало изучен.

Смолы представляют собой стеклообразные или воскоподобные вещества, плавятся при нагревании, не растворяются в воде. Принято различать две группы смол:

спирторастворимые (шеллак, сандарак, мастике, даммара, манильский копал и др.) и маслорастворимые (копалы, янтарь, продукты переработки канифоли). Соответственно лаки для отделки называются спиртовыми и масляными.

Природные смолы можно подразделить на следующие группы: канифоль и ее производные, тропические и субтропические смолы, ископаемые смолы.

Канифоль и ее производные. Канифоль (гарпиус — голл. *harpius*) — смола, получаемая из живицы деревьев хвойных пород, в основном сосны, пихты и лиственницы. В живице содержится 62 . . . 65 % канифоли. Остальную часть составляет скипидар. Канифоль также может быть получена экстрагированием измельченной смолистой древесины и из таллового масла, являющегося отходом сульфатно-целлюлозного производства (до 50 % канифоли).

По химическому составу канифоль представляет смесь смоляных кислот общей формулой $C_{19}H_{29}COOH$, главным образом абиетиновой, левопимаровой и др. По внешнему виду канифоль — стеклообразное вещество, от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Плотность — 1070 . . . 1090 кг/м³, температура размягчения — 50—70 °С, показатель преломления — 1,535 . . . 1,550, кислотное число — 100... 170. Хорошо растворима в эфире, спирте, ацетоне, скипидаре, бензоле.

Как самостоятельное пленкообразующее вещество канифоль не используется вследствие высокой хрупкости и низкой температуры размягчения. Канифоль применяется в качестве модификатора некоторых синтетических олигомеров (алкидных, фенолоформальдегидных), а также для получения продуктов ее переработки: эфиров канифоли, резинатов и канифольно-малеиновых аддуктов. Эти пленкообразователи используются в качестве добавок к разнообразным лакокрасочным материалам.

Эфиры канифоли. Получают в результате этерификации кислот канифоли многоатомными спиртами. Наиболее широко применяются глицериновый (часто носящий название эфир гарниуса) и пента-эритритовый эфиры канифоли. Обладая более низкой кислотностью, чем исходная канифоль, более высокой температурой размягчения, они придают покрытиям повышенную твердость, блеск и стойкость к атмосферным влияниям.

Эфиры канифоли хорошо растворяются в уайт-спирите, ароматических углеводородах, совмещаются с маслами и некоторыми другими пленкообразователями. Температура размягчения глицеринового эфира канифоли — не ниже 70 ... 77 °С, пентаэритритового эфира канифоли — 95 ... 100 °С, кислотное число — 13 ... 18 и 10 ... 25 соответственно.

Эфиры канифоли используются для приготовления масляных лаков, а также как добавки в нитроцеллюлозных лаках.

Резинаты. Резинаты представляют собой соли смоляных кислот канифоли. Получают их сплавлением окислов металлов (кальция, цинка, свинца, кобальта и др.) с канифолью.

Резинат кальция получают, постепенно добавляя к расплавленной и нагретой канифоли при температуре 230 . . . 250 °С около 6 ... 7 % гашеной извести $Ca(OH)_2$ и размешивая до получения прозрачного раствора.

Резинат кальция имеет температуру размягчения до 130°С, кислотное число 60 . . . 75, растворяется в уайт-спирите, не стоек к действию влаги. Применяется в масляных лаках для внутренних работ для повышения твердости покрытий. Смесь резината кальция и цинка характеризуется повышенной влагостойкостью.

Канифольно-малеиновые аддукты. Канифольно-малеиновый аддукт представляет собой продукт взаимодействия кислот канифоли с малеиновым ангидридом. В качестве пленкообразователей используют в основном продукты этерификации канифольно-малеиновых аддуктов многоатомными спиртами: глицерином и пентаэритритом. Канифольно-малеиновый аддукт, этерифицированный глицерином, имеет кислотное число 7 . . . 13, температуру размягчения до 125°С. Канифольно-малеиновый аддукт, этерифицированный пентаэритритом, имеет кислотное число 25, температуру размягчения до 135°С. Растворяются канифольно-малеиновые аддукты в эфирах и ароматических углеводородах. Применяются как добавки в масляные и нитроцеллюлозные лаки и алкидные олигомеры для повышения твердости и блеска покрытий.

Окситерпеновая смола — продукт окисления кислородом воздуха живичного скипидара и последующей отгонки летучих фракций. При комнатной температуре она имеет вид вязкой тягучей смолы коричнево-золотистого цвета с показателем преломления 1,52. Смола

полностью растворяется в бутиловом и этиловом спиртах, ацетоне, ацетатах, ксилоле, хорошо совмещается с нитроцеллюлозой и растворяет ее. Благодаря способности окситерпеновой смолы растворять нитроцеллюлозу можно готовить более концентрированные нитролаки.

Окситерпеновая смола обладает фунгицидными свойствами — способностью противостоять заселению и разрушению древесины плесневыми грибами. Ее можно применять в лакокрасочных системах, предназначенных для защиты изделий из древесины, эксплуатируемых в условиях тропического климата.

Тропические и субтропические смолы. Большинство смол этой группы растительного происхождения — продукты, выделяемые в результате жизнедеятельности некоторых растений. К ним относятся сандарак, мастике, даммара, бензойная смола, акароид и др. И только одна смола биогенного происхождения — шеллак, который в течение более чем двух веков был основным пленкообразователем для получения высококачественных покрытий на древесине.

Шеллак (schellak— голл.) — воскоподобное вещество, образующееся в результате жизнедеятельности насекомых *Coccus* класса из семейства лаковых червецов, паразитирующих на ветвях тропических растений семейства тутовых — *Ficus benghalensis*, *Ficus religiosa* и др., произрастающих в Индии, Таиланде, Индонезии.

Шеллак, очищенный от посторонних примесей (коры, телец насекомых и др. веществ), имеет форму тонких непрозрачных пластинок или чешуек от лимонного до темно-коричневого цвета. Шеллак содержит до 6 % шеллачного воска. Основную массу шеллака составляют эфиры ряда насыщенных жирных кислот: алейритиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—}(\text{CH}_2)_7\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$, шеллоновой $\text{C}_{33}\text{H}_{16}(\text{OH})(\text{COOH})_2$ и др. Плотность шеллака — 1140 ... 1220 кг/м^3 , температура размягчения — 77 ... 85 °С, кислотное число — 55 ... 75.

Шеллак не растворяется в воде, хорошо растворяется в спиртах, ацетоне, растворах щелочей. Для получения бесцветных покрытий шеллак отбеливают. Для этого его первоначально при нагревании растворяют в водном растворе щелочи. Полученный раствор отбеливают хлорной известью, затем путем нейтрализации соляной кислотой вызывают выпадение из него отбеленного шеллака.

На основе шеллака можно приготовить шеллачные лаки (содержание смолы 30 ... 40 %) и шеллачные политуры (содержание смолы 8 ... 15 %). Так как содержащийся в шеллаке воск нерастворим в спирте, шеллачные лаки и политуры получаются мутными. Большое количество шеллачного воска в политуре затрудняет ее нанесение на поверхность и снижает блеск покрытия. Прозрачные, освобожденные от воска политуры получают фильтрацией. Такие политуры образуют блестящие, но и более хрупкие покрытия. Повысить эластичность осветленных шеллачных лаков и политур можно, добавив к ним пластификатор, например дибутилфталат.

Шеллачные лаки и политуры можно окрашивать спирторастворимыми красителями. Особенно широко применяли черные лаки и политуры, окрашенные спирторастворимым нигрозином, для отделки черных роялей и пианино.

Покрытия, образуемые шеллачными лаками и политурами, обладают мягким блеском, стойкостью к ультрафиолетовому облучению и хорошей адгезией к древесине, но невысокой твердостью и низким сопротивлением к истиранию. Шеллачные покрытия недостаточно водостойки и белеют при длительном воздействии воды.

Еще в первой четверти текущего столетия шеллак считался лучшим пленкообразователем спиртовых лаков и политур для отделки изделий из древесины, прежде всего мебели и клавишных музыкальных инструментов. С появлением синтетических смол делались попытки создания смолы, равноценной по свойствам этой спирторастворимой природной смоле. Однако попытки эти не увенчались успехом. Так, например, запатентованные в начале века новолачные смолы образовывали хрупкие и несветостойкие покрытия.

Свое значение как основной пленкообразующий материал для отделки мебели шеллачные лаки и политуры утратили лишь с появлением и широким распространением нитроцеллюлозных лаков. Это произошло в нашей стране в 50-е годы. В настоящее время шеллачные лаки и политуры могут использоваться только для реставрационных работ.

Сандарак — стеклообразное бесцветное или светло-желтое вещество, растительная смола, добываемая с деревьев семейства кипарисовых - *Callitrisquadri-valis*, *Callitrisoblonga*, произрастающих в Марокко, Алжире и Австралии. В состав сандарака входят около 85 % эфиров сандараколиковой кислоты $C_{43}H_{61}O_3$ (OH) (OCH₃) COOH и резины.

Плотность сандарака - 1050 . . . 1090 кг/м³, температура размягчения - 100 ... 130 °С, кислотное число - 177 . . . 155. Сандарак не растворяется в воде, растворяется в спиртах, частично в скипидаре.

Сандарак использовался для приготовления спиртовых лаков, образующих твердые покрытия, более хрупкие, чем шеллачные, но обладающие хорошими резонансными свойствами. Последнее определило их применение для отделки музыкальных инструментов (смычковых, щипковых и др.). В настоящее время в производстве музыкальных инструментов сандараковые лаки заменены нитроцеллюлозными.

Ископаемые смолы. Представителями смол этой группы являются копалы и янтарь.

Копалы — ископаемые смолы растительного происхождения. Встречаются в виде твердых кусков различной формы. Копалы — стеклообразные вещества от светло-желтого до темно-коричневого цвета, плотностью 1030 . . . 1060 кг/м³, не растворимые в воде. Добываются главным образом в тропических странах (Индия, Австралия, Южная Америка, Африка), а также — в Азербайджане, Армении и на Дальнем Востоке.

В зависимости от места добычи копалы получают соответствующие названия.

Ниже приводятся показатели свойств некоторых копалов

Манила Каури Конго Занзибар Азербайджанский

Температура размягчения, °С 110... 180 115... 185 150... 200 180... 300 220

Кислотное число 110 ... 140 60 ... 80 90... 115 35 ... 95 31

Только манильский копал растворим в этиловом спирте и может применяться в качестве пленкообразующего спиртовых лаков. Остальные копалы растворяются в углеводородных растворителях и совмещаются с растительными маслами только лишь после термической обработки при температуре 280 ... 400 С.

Копалы и их эфиры применяют для изготовления высококачественных масляных лаков различной жирности. Лаки образуют атмосферостойкие покрытия. Такие лаки использовались в каретном производстве и живописи. В настоящее время они почти полностью заменены лаками на основе синтетических смол.

Янтарь (литов. *gintaras*, латыш. *dzintars*) — ископаемая смола хвойных деревьев третичного периода. Представляет собой стеклообразное вещество от светло-желтого до темно-коричневого цвета, плотностью 1050 ... 1100 кг/м³, температурой размягчения —150 °С, кислотное число — 15 ... 35. Янтарь не растворяется в воде, растворяется в ароматических углеводородах, скипидаре. Добывается в небольших количествах по берегам Балтийского моря (Калининградская область, Литва). Основной составной частью янтаря (до 70 %) являются полиэфиры янтарной кислоты HOOC (CH₂)₂COOH.

Янтарь в основном используется как поделочный и ювелирный материал. В качестве пленкообразующего используют отходы янтаря, которые подвергают термообработке для достижения совместимости с растительными маслами. Масляные янтарные лаки образуют твердые атмосферостойкие покрытия.

Битумы — сложные органические вещества черного цвета, природные или получаемые искусственно, состоящие из смеси углеводородных смол и продуктов их окисления и полимеризации. Битумы твердой или вязкой консистенции не растворимы в воде, растворимы в органических растворителях (сероуглероде, бензоле, скипидаре). Плотность — 1050 ... 1100 кг/м³, они размягчаются при температуре 110 ... 210°С.

Природные битумы находятся в асфальтах и асфальтовых породах. Искусственные битумы получают при переработке нефти и других природных продуктов (каменного и бурого угля, торфа, древесины). Битумы могут использоваться как самостоятельные пленкообразователи, но чаще их используют для получения качественных лакокрасочных материалов в сочетании с растительными маслами, природными смолами (канифоль и продукты ее переработки) и синтетическими пленкообразователями (фенолоформальдегидные. масло растворимые смолы, эпоксидные олигомеры, полиуретаны). Получаемые покрытия обладают водо- и кислотостойкостью, электроизоляционными свойствами, термостойкостью, хорошей

адгезией к металлам и древесине. В деревообработке применяют в качестве защитных покрытий деревянных судов, лодок.

Воски — жироподобные вещества, делятся на животные, растительные, минеральные или ископаемые. Состоят в основном из сложных эфиров жирных кислот и одно- или двухатомных высших спиртов. В их состав могут входить свободные жирные кислоты, углеводороды и высшие спирты.

Воски — аморфные вещества, плавятся при температуре 40 ... 90 °С, термопластичны, не растворимы в воде, хорошо растворяются в ароматических и алифатических углеводородах, терпенах.

Из животных восков наиболее распространен пчелиный воск — вещество, выделяемое в виде тончайших чешуек восковыми железами пчел. Температура плавления 62 . . . 70 °С, плотность 995 . . . 975 кг/м³. Применяют воск обычно в виде мастик, представляющих собой раствор воска в скипидаре или уайт-спирите. Мастики приготавливают, расплавляя воск на водяной бане и добавляя затем к нему растворитель.

Восковые мастики легко наносятся на поверхность, хорошо заполняют поры. Они могут служить самостоятельным покрытием и грунтом под тонкий слой спиртового лака, например шеллачного. Восковые покрытия непрочные и нестойкие, но легко восстанавливаемые. Применяли их для отделки мебели, облицованной древесиной кольцесосудистых пород с крупными порами (дуба, ясеня, каштана). В настоящее время восковые мастики широко применяют для натирания паркетных полов. Восковые мастики совершенно непригодны в качестве грунтов под прочные покрытия (масляные, нитроцеллюлозные, полиэфирные и др.). Растительным воском является карнаубский воск с температурой плавления 84 ... 86°С и плотностью 990 кг/м³, выделяемый бразильской восковой пальмой. Он хороший заменитель пчелиного воска. К минеральным относятся такие воски, как церезин и парафин. Церезин — воскообразное вещество от белого до коричневого цвета с температурой плавления 65 . . . 88 °С. Растворим в бензоле. Выделяют его из озокерита — горного воска, встречающегося в виде залежей во многих нефтеносных областях.

Парафин — смесь твердых насыщенных углеводородов C₁₈— C₃₅, бесцветная воскообразная масса с температурой плавления 40 ... 65 С и плотностью 880 ... 915 кг/м³. Не растворим в воде и спирте, растворим в большинстве органических растворителей, минеральных маслах. Парафин получают главным образом из нефти, а также синтетическим путем — восстановлением оксида углерода водородом.

Парафин с температурой плавления выше 60 °С можно применять для приготовления мастик и пропитки древесины в спичечном и карандашном производствах. В производстве ДВП парафин используют в качестве гидрофобизирующего вещества. Парафин является обязательным компонентом твердых (брусковых) полировочных паст.

Наконец, парафин и церезин как воскообразные вещества используются в качестве всплывающих добавок в полиэфирных лаках для устранения ингибирующего действия кислорода воздуха.

Эфиры целлюлозы. Целлюлоза является наиболее распространенным природным полимером. Она содержится в хлопковых волокнах (95 ... 98 %), лубяных волокнах, таких как лен и джут (60 . . . 85 %), древесине (40 . . . 55 %). Целлюлоза имеет элементарный состав [C₆H₇O₂(OH)₃]_n, относится к высокомолекулярным углеводам — полисахаридам. Она нерастворима в воде и органических растворителях.

Целлюлоза легко этерифицируется с образованием сложных и простых эфиров. Эфиры целлюлозы растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать их для получения лакокрасочных материалов. Наибольшее применение (свыше 95 %) имеет нитрат целлюлозы (нитроцеллюлоза), являющийся сложным азотно-кислым эфиром целлюлозы. Нитрат целлюлозы получают при обработке целлюлозы смесью азотной и серной кислот. Серную кислоту вводят для связывания выделяющейся при нитрации воды.

Общая формула нитрата целлюлозы [C₆H₇O₂(OH)_{3-3x}(ONO₂)_x]_m. Нитрат целлюлозы представляет собой волокнистое вещество белого цвета. Он нерастворим в воде, растворяется в ацетоне, сложных эфирах. Спирты являются "скрытыми" растворителями нитрата целлюлозы. Сами спирты не растворяют нитрата целлюлозы, но его растворимость в

других органических растворителях улучшается в присутствии этих спиртов. Плотность нитрата целлюлозы — 1580 . . . 1650 кг/м³, температура стеклования — около 53 °С.

В зависимости от степени нитрации (процентного содержания азота) получают два продукта: коллоксилин (содержание азота — 10,7 ... 12,2 %) и пироксилин (содержание азота - 12,2 . . . 13,5 %).

Пироксилин характеризуется большой пожаро- и взрывоопасностью, очень плохой растворимостью в органических растворителях и используется в производстве бездымного пороха. Коллоксилин также используется в производстве взрывчатых веществ, однако хорошая растворимость в органических растворителях позволяет применять его в качестве пленкообразователя. Коллоксилин применяется в производстве целлулоида, этролов, клеев, лаков.

Впервые нитроцеллюлозные лаки были получены еще в конце прошлого века, но широкое применение их началось после первой мировой войны в связи с использованием больших мощностей по производству бездымного пороха на основе нитрата целлюлозы.

В зависимости от степени нитрации и способов обработки целлюлозы и коллоксилина получают различные лаковые коллоксилины, различающиеся по молекулярной массе. В основу классификации коллоксилина положена вязкость их 2 %-ных растворов в ацетоне, измеренная с помощью вискозиметра Энглера. Лаковые коллоксилины по вязкости, измеренной в градусах Энглера, делятся на высоковязкие ВВ (1,9 .. . 2,2) — для авиационных, кожаных, изоляционных лаков и эмалей, средневязкие СВ (1,31 ... 1,89) — для цапонлаков, карандашных лаков и эмалей, клеев, низковязкие НВ (1,11 ... 1,30) — для грунтовок и шпатлевок, весьма низковязкие ВНЗ (1,03 . . . 1,10) — для автоэмалей, лаков и эмалей по металлу, полусекундной вязкости ПСВ (0,98 . . . 1,02) — для лаков для мебели, бумаги.

Свойства коллоксилина находятся в прямой зависимости от его вязкости. Коллоксилин имеет молекулы линейной структуры, с длиной которых связана прочность покрытий и вязкость растворов. Чем выше вязкость коллоксилина, тем более высокого качества (по прочности, гибкости, сопротивлению старению и пр.) можно получить покрытия. С другой стороны, чем ниже вязкость коллоксилина, тем более концентрированные лаки можно приготовить на его основе, что весьма важно с экономической точки зрения.

Для лакокрасочных материалов на основе коллоксилина — нитролаков и нитроэмалей, используемых для покрытий изделий из древесины, эксплуатируемых в отапливаемых помещениях (мебель), как правило, применяют самые низковязкие сорта коллоксилина. Это обеспечивает получение нитролаков и нитроэмалей с повышенным содержанием пленкообразующих веществ и, следовательно, позволяет наносить меньшее число слоев для достижения требуемой толщины покрытий. Низковязкие коллоксилины легче и быстрее растворяются и в более дешевых растворителях.

Чистые растворы коллоксилина в органических растворителях образуют твердые, но хрупкие непрочные покрытия со слабой адгезией. Кроме того, их можно применять только малоконцентрированными. Добавлением к раствору пластификаторов (чаще всего касторового масла и дибутилфталата) устраняют хрупкость нитроцеллюлозных покрытий. Лаки с добавкой к раствору коллоксилина только пластификаторов применяют для тонких покрытий по металлу или ранее нанесенному слою нитроэмали. Такие лакокрасочные материалы известны под названием цапонлаки. Они образуют твердые, несветостойкие и не стойкие к атмосферным воздействиям покрытия. Содержание пленкообразующих веществ в них составляет всего 8 ... 10 %.

Большинство нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов, в том числе предназначенных для покрытий древесины, применяется в модифицированном виде. Модификацию проводят для повышения процентного содержания пленкообразующих и улучшения декоративных и эксплуатационных свойств покрытий (блеска, твердости, адгезии к подложке и др.).

В качестве модификаторов используют легко совмещающиеся с коллоксилином природные и синтетические олигомеры и синтетические полимеры. Чаще всего для этой цели используют эфиры канифоли, окситерпеновую смолу, высыхающие глифталевые и пентафталевые алкидные олигомеры (тощие и средней жирности), карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры, полиуретаны, акриловые полимеры. Свойства

модифицированных нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов зависят от вида модификатора и содержания его по отношению к коллоксилину. Содержание модифицирующих добавок колеблется в интервале 50... 300 % в расчете на массу коллоксилина.

Нитроцеллюлозные материалы обычно пластифицируют с использованием фталатов (дибутилфталата), фосфатов (трикрезилфосфата), касторового масла и др. Количество вводимого пластификатора зависит от свойств смолы. Если применяются твердые и хрупкие смолы, то количество пластификатора должно быть значительным. В случае же применения мягких смол (например, окситерпеновой смолы), обладающих собственными пластифицирующими свойствами, пластификаторы вводятся в незначительных количествах или совсем не вводятся.

Примерный массовый состав нитроцеллюлозного лакокрасочного материала — мебельного лака, %:

Нелетучая часть (пленкообразователь)

Коллоксилин 6 ... 8

Смолы ... 3... 28

Пластификатор 1 ... 4

Итого 10... 40

Летучая часть

Растворители 18... 36

Разбавители, разжижители 72 ... 24

Итого ... 90 ... 69

Летучая часть нитроцеллюлозных материалов представляет собой смесь истинных и скрытых растворителей с разбавителями. Лучшими истинными растворителями коллоксилина являются сложные эфиры (этилацетат, бутилацетат) и кетоны (ацетон, этилметилкетон); скрытыми растворителями — этиловый и бутиловый спирты. В качестве разбавителей применяют ароматические углеводороды (толуол, ксилол), которые одновременно являются истинными растворителями смол и пластификаторов.

Состав растворителей и разбавителей в нитроцеллюлозных лакокрасочных материалах должен обеспечивать хорошее растворение как коллоксилина, так и смол, причем необходимое для этого соотношение компонентов летучей части материала должно выдерживаться во все периоды сушки покрытия. Нарушение оптимального соотношения растворителей и разбавителей может приводить к помутнению покрытия вследствие сворачивания и выпадения коллоксилина или вследствие выпадения из раствора смолы. Особенно опасны такие явления для прозрачных нитролаковых покрытий вследствие того, что помутнение и побеление покрытий может быть непроходящим, а это уже является браком отделки изделий.

Процесс образования твердых покрытий из жидких нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов представляет собой испарение летучих растворителей, т. е. физический процесс сушки. Если же в материалах содержатся превращаемые пленкообразователи, то могут также происходить химические превращения. В зависимости от природы пленкообразователя это могут быть процессы поликонденсации или полимеризации.

По физико-механическим свойствам покрытия из нитроцеллюлозных материалов превосходят покрытия из многих природных пленкообразователей (например, шеллака), но уступают покрытиям из синтетических олигомеров. Атмосферостойкость покрытий из нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов на древесине невысока, поэтому применяют их в основном для изделий, эксплуатируемых внутри помещений.

На физико-механические свойства нитроцеллюлозных покрытий оказывает влияние скорость испарения летучих компонентов. Слишком быстрое испарение растворителей и разбавителей замедляет текучесть и розлив покрытия, в результате чего его поверхность получается шероховатой и приобретает вид "апельсиновой корки" или "шагрени".

Прочность нитроцеллюлозных покрытий зависит от сил побочных валентностей, действующих между молекулами нитроцеллюлозы. Если высыхающее покрытие выдерживается в жидком состоянии достаточно долго и молекулы нитроцеллюлозы успевают за это время расположиться так, что между ними действуют максимальные силы,

то покрытие будет обладать и максимальной прочностью. Менее прочны покрытия, высыхающие настолько быстро, что молекулы нитроцеллюлозы не успевают занять оптимальное расположение. Все это надо учитывать как при выборе состава летучей части лакокрасочных материалов, так и при назначении режимов сушки покрытий.

Ассортимент нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов широк: он включает много грунтовок, шпатлевок, лаков и эмалей.

Грунтовки под прозрачное покрытие чаще всего представляют смесь нитролака с карбамидоформальдегидной смолой, в которую в качестве модификатора вводят раствор канифоли в скипидаре. Такие грунтовки могут содержать небольшое количество водорастворимых или спирторастворимых красителей. Находят также широкое применение грунтовки, представляющие собой смесь тонкодисперсных пигментов, спирторастворимых красителей и нитролака. Эти грунтовки под названием поренбейцы (красящие составы) предназначены для поверхностного тонирования древесины ясеня, дуба, красного дерева, ореха и других пород.

Выпускается грунтовка НЦ-0140 трех цветов: коричневого темно-коричневого и красновато-коричневого. Специальные нитроцеллюлозные грунтовки предназначены для создания фона при имитационной отделке древесностружечных и древесноволокнистых плит, содержат в своем составе смолу: алкидную (НЦ-0135), карбамидоформальдегидную (НЦ-0127), полиуретановую (НЦ-0205) и выпускаются различных цветов. Грунтовка для вальцевого нанесения НЦ-0192 может использоваться как для создания самостоятельного покрытия на внутренних поверхностях изделий, так и для подготовки поверхностей к созданию покрытий нитроцеллюлозными лаками или лаками кислотного отверждения.

Нитроцеллюлозные шпатлевки представляют собой суспензии пигментов в смеси коллоксилина, смолы и органических растворителей с добавлением пластификаторов. В зависимости от консистенции шпатлевки наносят шпателем, распылением или обливом.

Для получения прозрачных покрытий пользуются мебельными нитро-целлюлозными лаками (НЦ-218, НЦ-221, НЦ-222, НЦ-223, НЦ-224, НЦ-243). Лак НЦ-243 - матовый, НЦ-223 - горячего нанесения. Лаки горячего нанесения характеризуются большим содержанием нелетучих веществ (до 40 %), однако при температуре 20 °С их вязкость высока (более 100 с по ВЗ-246). Рабочая вязкость этих лаков достигается нагреванием их до 70 ... 80 °С. В горячем виде лак наносят пневмораспылителем. Возможность нагрева до такой температуры должна быть обеспечена преобладанием в лаке растворителей и разбавителей (более высокой температурой кипения).

В последние годы разработан ряд марок лаков (НЦ-2101, НЦ-2102 НЦ-2105), предназначенных для получения защитных покрытий на печатном рисунке при имитационной отделке древесностружечных и древесноволокнистых плит, а также на пленочных отделочных материалах на основе пропитанных бумаг.

Нитроцеллюлозные эмали представляют собой суспензию СВП (пигмент, развальцованный с нитроцеллюлозой, пластификатором и диспергатором) в - растворе нитроцеллюлозы и других смол в смеси летучих растворителей и разбавителей. Наиболее распространены для отделки изделий из древесины эмали НЦ-25 различных цветов, НЦ-251 для игрушек девяти цветов и НЦ-257М — белая для получения матовых покрытий. В нитроэмалях содержание нелетучих веществ составляет 21 ... 44 %.

Несмотря на все большее использование для отделки изделий из древесины синтетических лакокрасочных материалов, нитроцеллюлозные лакокрасочные материалы продолжают широко применяться и составляют, например, в производстве мебели до 50 % от общего количества применяемых лакокрасочных материалов. Это объясняется рядом преимуществ нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов. Они могут наноситься многими методами: пневматическим и безвоздушным распылением, обливом, вальцами, окунанием, экструзией. При этом могут создаваться тонкослойные покрытия.

Нитроцеллюлозные лакокрасочные материалы быстро высыхают, особенно при нанесении тонким слоем, обладают, как правило, неограниченной жизнеспособностью и хорошим "розливом", достаточно технологичны, способны удерживаться на наклонных и вертикальных поверхностях без сползания. Хорошая адгезия к древесным подложкам,

высокие декоративные свойства покрытий, дешевизна и доступность сырья также обуславливают широкое распространение нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов.

Покрытия из нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов полностью растворимы в органических растворителях, т.е. они являются обратимыми. Исключение составляют лаки и эмали, содержащие химически превращаемые смолы. В этом случае образующиеся покрытия растворимы не полностью.

Полная или частичная обратимость нитроцеллюлозных покрытий позволяет обработать их поверхности тампоном, смоченным растворителями, для устранения неровностей, потеков, "шагрени", появившихся при нанесении лаков или эмалей.

К недостаткам нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов прежде всего относится низкий процент нелетучих веществ (особенно в нитролаках). Большую часть рабочего состава лаков и эмалей составляют растворители и разбавители (60 . . . 90 %), безвозвратно теряемые в процессе нанесения и сушки покрытий. Некоторые растворители, такие, как сложные эфиры уксусной кислоты (бутилацетат, этилацетат и др.), являются наиболее дорогими и дефицитными.

Испаряющиеся в большом количестве летучие растворители и разбавители взрывоопасны, токсичны, загрязняют рабочие помещения, а выбросы их в атмосферу могут явиться источником загрязнения окружающей среды. Недостатком нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов являются также огнеопасность и горючесть образующих покрытий. Белковые пленкообразователи. Белковые пленкообразователи — это природные высокомолекулярные соединения, использовавшиеся в красках еще в древности. Известно применение яичного протеина (белка) в художественных темперных красках со времен Древнего Египта до наших дней. Широкое распространение до появления синтетических материалов получили в качестве клеев и пленкообразователей казеин и глютин. Их применяли для приготовления красок строительного назначения и в составе грунтовок и шпаклевок в системах покрытий изделий из древесины.

Казеин — высокомолекулярное белковое соединение фосфопротеин, богатый фосфосерином, главный белковый компонент молока животных. В коровьем молоке содержится около 4 % казеина. Получается путем коагуляции обезжиренного молока и последующего высушивания.

Технический казеин имеет молекулярную массу около 9000. В органических растворителях не растворяется, в воде набухает, но не растворяется. Казеин способен растворяться в слабых растворах щелочей. В строительных красках казеин часто совмещают с суспензией гашеной извести Ca(OH)_2 . На первом этапе образуются основные водорастворимые соли, что определяет использование их для приготовления водных красок. После нанесения красок на поверхность и улетучивания воды основная соль казеина переходит в среднюю (казеинат кальция), которая уже не растворяется в воде. Таким образом, получаются не растворимые, хотя и набухающие в воде, покрытия на основе казеина.

Водные слабощелочные растворы казеина с добавлением к ним красящих веществ и наполнителей (каолина, талька) используются в качестве грунтовочных составов для древесных подложек. Для пластификации грунтов их можно переводить в эмульсию введением некоторого количества высыхающего растительного масла и смолы, например канифоли. Положительными свойствами таких грунтов является отсутствие в них органических растворителей и в связи с этим негорючесть и нетоксичность составов. Грунты этого типа имеют и недостатки. Вследствие высокой вязкости растворов казеина приготовленные на них грунты содержат мало пленкообразующих веществ. Они не проявляют текстуру и вызывают набухание древесины.

Г л ю т и н — продукт гидролиза белка коллагена, содержащегося в костях и шкуре животных, рыбьей чешуе. Глютин гигроскопичен. Во влажном состоянии он легко загнивает, набухает в холодной воде и растворяется в ней при нагревании. Растворы глютина высоковязки. Глютин широко известен в качестве столярного клея.

В качестве пленкообразователя глютин ограниченно применяют для приготовления клеевых красок для окраски помещений по штукатурке, а также для изготовления густых клеевых шпатлевок для древесины. Последние обладают хорошей адгезией к древесине и сохнут быстрее, чем масляные. Однако покрытия их хрупки и неводостойки.

Краски и покрытия на основе белковых пленкообразователей являются хорошей питательной средой для плесневых грибов. Для предотвращения развития плесневых грибов в краски вводят небольшие количества (1 . . . 2 %) антисептиков (фенола, хлорпроизводных фенола и др.).

В настоящее время белковые пленкообразователи почти полностью вытеснены синтетическими материалами.

Тема 4.2. Синтетические пленкообразователи. Характеристика, свойства пленки.

Синтетические пленкообразователи, превосходящие по качеству природные, составляют основную группу веществ, применяющихся для изготовления отделочных материалов. При современном уровне развития химии высокомолекулярных соединений созданы синтетические пленкообразователи с заранее predetermined физико-химическими и техническими свойствами.

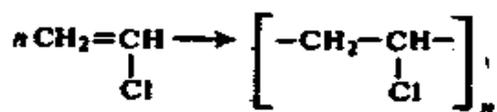
В зависимости от метода получения синтетических пленкообразователей различают два вида пленкообразователей: полимеризационные и поликонденсационные.

Полимеризационные пленкообразователи. В группу высокомолекулярных соединений, полученных методом полимеризации, входят такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полиамид, поливинилхлорид, перхлорвинил, поливинилацетат, полистирол, полиакрилаты и многие другие. Все они являются термопластами. Большинство указанных полимеров широко применяется в качестве конструкционных пластмасс в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в производстве мебели, лыж и других изделий. Ряд полимеров применяется в деревообработке для склеивания (клеи-расплавы, клеящие нити и др.).

Некоторые из перечисленных полимеров могут применяться в качестве пленкообразователей для покрытий изделий из древесины. Хотя удельная доля их применения еще невелика, но благодаря комплексу ценных физических и химических свойств и возможности создания на их основе пленочных, а также водно- и органодисперсных систем использование их безусловно будет расширяться.

Поливинилхлорид. Исходным мономером для получения поливинилхлорида (ПВХ) является винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, получаемый из природного газа.

Поливинилхлорид получают радикальной полимеризацией винилхлорида:



Содержание хлора в полимере достигает 56 %. Выпускается в виде порошка.

Поливинилхлорид является одним из самых распространенных и дешевых полимеров. Плотность его — 1350 . . . 1430 кг/м³, показатель преломления — 1,59. Широко используется в производстве пластмасс, линолеума, пленочных материалов, искусственных кож и лакокрасочных систем.

Поливинилхлорид водостоек, огнестоек, обладает химической стойкостью и высокой прочностью. Непластифицированный поливинилхлорид хрупок и не морозостоек. Все материалы на основе поливинилхлорида включают пластификаторы в довольно больших количествах, часто до 50 %.

Поливинилхлорид плохо растворяется в органических растворителях. Он растворяется только в хлорсодержащих растворителях. Этим объясняется весьма ограниченное применение лакокрасочных материалов из растворов поливинилхлорида.

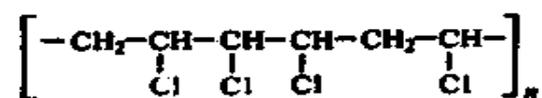
Для получения лакокрасочных покрытий используют порошковые краски и дисперсии в виде пласти- и органозелей. Пластизоли — это пленкообразующие системы, представляющие собой дисперсии поливинилхлорида в жидком пластификаторе. Органзоли — это дисперсии поливинилхлорида в смеси пластификатора с органическими разбавителями. Покрытия из этих материалов формируются в процессе термообработки при температурах 190 . . . 200 °С, в результате которой происходит оплавление частиц поливинилхлорида с образованием

полимерной пленки. Такие покрытия наряду с высокой химической стойкостью обладают высокой механической прочностью и атмосферостойкостью.

Пластизоли на основе поливинилхлорида широко применяют для получения покрытий на тканях (искусственная кожа), антикоррозионных покрытий поверхности металлов. Применение их для получения покрытий на изделиях из древесины не получило распространения.

В качестве пленкообразователей используются некоторые сополимеры винилхлорида. Наиболее распространены полимеры винилхлорида с винил пидеи хлоридом $\text{CH}_2=\text{CCl}$ и сополимеры винилхлорида с винилацетатом $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$. Соплимеры хорошо растворяются в органических растворителях, совмещаются с пластификаторами и многими природными и синтетическими пленкообразователями. Лаки, грунты, эмали на основе этих полимеров применяются для атмосферостойких покрытий, в том числе изделий из древесины.

Перхлорвинил. Свойства поливинилхлорида как пленкообразователя значительно улучшаются, если поливинилхлорид подвергать дополнительному хлорированию. Массовое содержание хлора при этом повышается до 62 ... 65 %. На каждые три мономерных звена поливинилхлорида вводится один атом хлора. Хлорированный поливинилхлорид называют перхлорвинилом. Он следующей структуры.



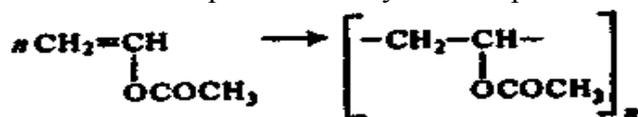
Плотность перхлорвинила 1470 . . . 1600 кг/м³. Он хорошо растворяется в кетонах, ароматических углеводородах, сложных эфирах. Для снижения хрупкости перхлорвинил пластифицируют дибутилфталатом, три крез ил фосфатом и другими жидкими пластификаторами. Для повышения содержания нелетучих веществ, улучшения адгезии и декоративных свойств (блеска) перхлорвиниловые смолы модифицируют различными пленкообразователями: эфирами канифоли, алкидными и алкидно акриловыми олигомерами. На основе перхлорвиниловых смол приготавливают лаки и эмали с невысоким массовым содержанием нелетучих веществ — до 20 %. Сушку можно проводить как при комнатной температуре (18 ... 20 °С), так и при повышенной температуре (до 120 °С).

Покрытия на основе перхлорвиниловых смол отличаются высокими атмосфере- и огнестойкостью, достаточной прочностью и эластичностью. Изделия, защищенные этими покрытиями, могут эксплуатироваться в химически агрессивных средах и различных атмосферных условиях, в том числе в условиях влажного тропического климата.

Перхлорвиниловые лаки и эмали применяют в качестве негорючих атмосферостойких покрытий по металлу, бетону, а также древесине (детали сельскохозяйственных машин, грузовых автомобилей, железнодорожных товарных вагонов, контейнеров и др.).

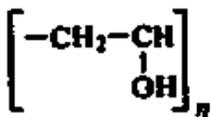
Поливинилацетат. Поливинилацетат — продукт радикальной полимеризации винил ацетата ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$).

Полученный полимер имеет следующее строение:



Плотность — 1180 . . . 1190 кг/м³, показатель преломления — 1,466, температура размягчения — 44 ... 87 °С. Благодаря хорошей растворимости в кетонах, спиртах, сложных эфирах (в воде не растворим), а также совместимости с пластификаторами и некоторыми пленкообразователями (нитроцеллюлозой и фенолоформальдегидными смолами) на основе поливинилацетата изготавливают лаки, грунтовки и краски по древесине. Поли вини л ацетатные покрытия характеризуются хорошей светостойкостью и удовлетворительной адгезией. Недостатком их является повышенная влагойроницаемость.

В лакокрасочной промышленности широко применяются продукты превращений поливинилацетата. Одним из таких ценных продуктов является поливиниловый спирт, получаемый гидролизом поливинилацетата. Поливиниловый спирт имеет следующую структурную формулу:



Поливиниловый спирт — твердый полимер белого цвета, плотностью 1200 . . . 1300 кг/м³, хорошо растворим в воде, устойчив к действию большинства органических растворителей, масел, кислот и щелочей. В лакокрасочной технике используется как вспомогательное средство — эмульгатор и загуститель водных дисперсий и латексов полимеров и как пленкообразователь в водорастворимых красках.

Способом эмульсионной полимеризации винилацетата в водном растворе поливинилового спирта с перекисными или гидроперекисными инициаторами получают поливинилацетатные дисперсии с размером частиц (глобул) 0,5 ... 10 мкм. Массовое содержание поливинилацетата в дисперсии составляет 48 ... 52 %. Пластификатор (дибутилфталат) добавляется к дисперсии в массовом количестве 7 ... 15 %.

Поливинилацетатные дисперсии широко применяются в деревообработке в качестве клеев, а также используются в качестве пленкообразующих систем в воднодисперсионных красках и других лакокрасочных композициях, таких, как грунтовки и шпатлевки.

Примерный массовый состав поливинилацетатных красок и их техническая характеристика приведены ниже.

Пластифицированная ПВА-дисперсия, 50 %-ная	43
Пигменты и наполнители	38
Вода	15
ПАВ	4
Содержание нелетучих веществ, % около.....	60
Вязкость по ВЗ-4, с.....	80
pH	7... 8

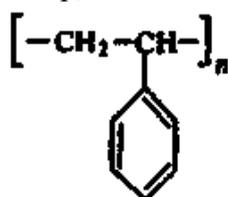
Длительность высыхания при 20 °С, ч

Краски на основе пластифицированной ПВА широко применяются в строительстве для окраски по штукатурке, бетону и древесине.

Большое практическое значение имеют продукты реакции поливинилового спирта с альдегидами, образующие поливинилацетаты. Из поливинилацетатов наилучшей растворимостью в органических растворителях обладает поливинилбутираль. Он хорошо совмещается с алкидными, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами, эфирами целлюлозы, различными пластификаторами. Поливинилбутираль широко используется в производстве лаков, грунтовок и эмалей. Примером может служить лак ВЛ-278, который применяется для грунтования поверхностей перед нанесением полиуретановых покрытий.

Полистирол. Стирол (винилбензол) —CH=CH₂—ароматический углеводород, бесцветная жидкость плотностью 906 кг/м³ с температурой кипения 45 °С. Стирол легко вступает в реакции полимеризации и сополимеризации, образуя продукты с ценными техническими свойствами.

Способом радикальной полимеризации стирола получают полистирол — термопластичный полимер, имеющий следующую структуру:



Плотность полистирола — 1040 . . . 1050 кг/м³. Он бесцветен, светостоек, стоек к действию воды и химических реагентов, растворим в ароматических углеводородах и сложных эфирах, не совмещается с маслами, алкидными олигомерами и другими распространенными пленкообразователями. Полистирол широко применяется как пластмасса. Как пленкообразователь полистирол обладает плохой адгезией, образует хрупкие покрытия.

В лакокрасочной технике широко применяются сополимеры стирола, а также стирол-мономер как реакционноспособный компонент ненасыщенных олигоэфиров. Наиболее распространенными сополимерами стирола являются АБС-пластик, масляно- и алкидно-стирольные сополимеры, сополимеры с бутадиеном.

АБС-пластик — акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер плотностью 1050 . . . 1080 кг/м³, с температурой размягчения 90 ... 105°C, растворим в кетонах, ароматических углеводородах. Получается радикальной полимеризацией стирола с акрилонитрилом в присутствии синтетического каучука (бутадиенового или бутадиен-стирольного). Известно широкое применение АБС-пластика как конструкционного материала для изготовления мебели. Применяется также в композиции с поливинилхлоридом для изготовления высококачественных отделочных пленок.

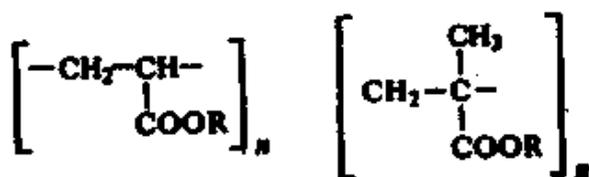
Масляно- и алкидно-стирольные сополимеры получают в результате обработки масел или синтеза алкидных олигомеров. Сополимеризацией стирола с ненасыщенными жирными кислотами, входящими в состав масел и алкидных олигомеров, получают покрытия с повышенными твердостью, водостойкостью и хорошим глянцем.

Сополимеры стирола с бутадиеном получают методом эмульсионной полимеризации и выпускают в виде латексов. Эти материалы широко применяются в производстве водоземлюсионных красок, используемых для отделки столярно-строительных изделий.

П о л и а к р и л а т ы. Полиакрилаты — полимеры и сополимеры акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, метакриловой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ кислот и их производных: сложных эфиров, амидов, нитрилов и др. Акриловые мономеры легко вступают в реакцию радикальной сополимеризации друг с другом, а также с другими мономерами, например со стиролом.

В зависимости от применяемых мономеров и сополимеров можно получать термопластичные и термореактивные полимеры с разнообразными физическими свойствами, начиная с мягких эластомеров до твердых пластмасс.

Наиболее часто в производстве пластмасс и пленкообразователей применяются полимеры эфиров акриловых и метакриловых кислот, имеющие следующее строение:



Полиакрилаты широко используют для производства листовых материалов (полиметилметакрилат — органическое стекло — плексиглас), пленок, пресскомпозиций, клеев, пропиточных составов, лакокрасочных материалов.

Термопластичные полиакрилаты — это продукты сополимеризации мономеров, содержащих только двойные связи. Помимо акриловых маномеров в состав сополимера может входить стирол, винилхлорид, винилацетат. Процесс пленкообразования таких лакокрасочных систем не сопровождается химическими превращениями и проходит при обычной температуре (комнатной, на воздухе). Термореактивные полиакрилаты — продукты сополимеризации двух или более сомономеров, у которых помимо двойной связи один из сомономеров имеет реакционноспособную функциональную группу (гидроксильную, карбоксильную, метилольную, эпоксидную и др.). Наличие тех или иных активных функциональных групп в сополимере создает возможность совмещать его с алкидными, карбамидо-, меламиноформальдегидными и эпоксидными олигомерами, полиизоцианатами. Эти олигомеры одновременно являются и отвердителями полученных лакокрасочных систем, которые могут иметь высокое содержание нелетучих веществ (до 65 %). Отверждение их происходит при 120 ... 170 °C, в результате чего образуются необратимые покрытия.

В качестве пленкообразователей используются как термопластичные, так и термореактивные полиакрилаты. На их основе получают различные лакокрасочные материалы: лаки и эмали (растворителями обычно служат смеси сложных эфиров, кетонов и ароматических углеводородов), органодисперсии, водные дисперсии, порошковые краски.

Покрытия на основе полиакрилатов отличаются высокими физико-техническими свойствами. Они свето-, атмосферо- и водостойки, обладают хорошей адгезией, высокой прочностью, а также хорошими декоративными свойствами.

Лаки и эмали на основе полиакрилатов используют для получения ответственных атмосферостойких и антикоррозионных покрытий металлов (автомобилестроение, алюминиевые конструкции, стиральные машины, холодильники). Для покрытий древесины их применяют ограниченно.

Особый интерес представляют водные дисперсии полиакрилатов, образуемые в результате эмульсионной полимеризации акриловых полимеров и сополимеров. Применяют их для приготовления водоразбавляемых лакокрасочных композиций, покрытия которыми обладают хорошей адгезией, высокими твердостью, атмосферостойкостью и хорошим блеском. Водоразбавляемые композиции на основе полиакрилатов применяют в строительстве для внутренней и наружной окраски. Применяются они также для покрытий изделий из древесины. Водные дисперсии полиакрилатов используются также и в качестве компонента пропиточных составов декоративных пленок на основе текстурных бумаг.

Недостатком полиакрилатов является их относительно высокая стоимость.

Поликонденсационные пленкообразователи. Поликонденсационные пленкообразователи получили наиболее широкое применение, что объясняется возможностью создания на их основе большого ассортимента лакокрасочных композиций и получения покрытий с заданным комплексом свойств.

В качестве пленкообразователей конденсационного типа применяются в основном олигомеры с молекулярной массой 500 . . . 5000, причем большинство из них — термореактивные. В лакокрасочных композициях используются следующие пленкообразователи: феноло-, карбамидо-, меламиноформальдегидные, модифицированные олигоэфиры (алкиды), ненасыщенные олигоэфиры, эпоксидные олигомеры и полиуретаны. Фенолформальдегидные олигомеры. Фенолформальдегидными олигомерами называют продукты поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом CH_2O в присутствии кислот или щелочей в качестве катализаторов. Олигомеры этого типа имеют важное значение в производстве пластмасс, клеев, связующих и пропиточных составов, а также лакокрасочных материалов.

В зависимости от соотношения взятых для конденсации фенола и формальдегида (обычно в виде водного раствора — формалина с массовым содержанием формальдегида 37 %) и вида катализатора получают термопластичные и термореактивные олигомеры.

При конденсации формальдегида с избыточным количеством фенола в присутствии кислых катализаторов образуются термопластичные олигомеры. Впервые такие олигомеры были получены в начале нашего века при поиске заменителей шеллака. Способность олигомеров при растворении в спирте давать лак послужила основанием назвать их "новолаками". Новолаки представляют собой твердые термопластичные стеклообразные вещества плотностью $\sim 1200 \text{ кг/м}^3$, с температурой размягчения не менее 90°C . Растворяются в спиртах, кетонах, сложных эфирах. Представителем этого типа смол является смола идитол. В 30 ... 40-х гг. идитол широко применяли как заменитель шеллака для приготовления спиртовых лаков и политуры. Главный недостаток идитола — низкая светостойкость, обуславливаемая наличием в нем небольшого количества свободного фенола (до 7 %). Покрытия под действием света постепенно краснеют и становятся хрупкими. В настоящее время новолаки практически не применяют для лакокрасочных покрытий изделий из древесины.

Однако новолачные олигомеры имеют некоторое применение в лакокрасочной технике как термореактивные материалы при соответствующей их обработке. Для их отверждения, в частности, используют эпоксидные олигомеры, которые реагируют с новолачными олигомерами по фенольным гидроксильным группам. В результате получают эпоксидно-новолачные олигомеры, обладающие исключительно высокими механическими защитно-декоративными свойствами.

Другим типом фенолформальдегидных олигомеров являются термореактивные резольные олигомеры. Они образуются при конденсации фенола с избытком формальдегида в щелочной среде. Реакцию конденсации ведут лишь до стадии, когда продукт еще сохраняет плавкость и растворимость. В этой стадии, называемой стадией резола, полученный высоковязкий или твердый олигомер с температурой размягчения $70 \dots 80^\circ\text{C}$ растворим в спиртах, кетонах, сложных эфирах.

Резолы под действием катализаторов или при нагревании способны отверждаться до образования пространственной структуры молекул, приобретая при этом необратимое состояние.

Резолы в чистом виде широко используются в*технологии пластмасс, а также в качестве клеев и связующих в деревообработке. В лакокрасочной технологии резолы используются в виде 20 ... 50 %-ных спиртовых лаков. Покрытия на основе резолов отверждаются при высоких температурах (до 170 ° С). В деревообработке такие лаки (называемые бакелитовыми) не применяют.

Для склеивания фанеры и в этом случае в качестве защитного покрытия используются бакелитовые пленки. Покрытие получается твердым, но не светостойким.

В настоящее время большинство фенолформальдегидных олигомеров, используемых в качестве пленкообразователей, применяется в модифицированном виде. Это позволяет совмещать их с другими пленкообразователями и растворителями, способствует снижению хрупкости и повышению адгезии покрытий. ,

Одними из распространенных продуктов являются фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные канифолью, получившие название искусственных копалов. Такие пленкообразователи обладают высокими физико-техническими показателями и в свою очередь часто используются как модификаторы при получении масляных лаков.

Модификация фенолформальдегидных олигомеров может производиться также растительными маслами, эпоксидными, алкидными олигомерами и бутиловым спиртом.

Все фенолформальдегидные олигомеры применяемые в качестве пленкообразователей, не светостойки, что не позволяет использовать их в лакокрасочных материалах для декоративных покрытий изделий из древесины.

Карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры. Карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры получают в результате конденсации соответственно карбамида и меламина с формальдегидом. Различают два основных вида карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров: модифицированные и немодифицированные спиртами. Немодифицированные олигомеры, как правило, являются водорастворимыми. Модифицированные олигомеры могут растворяться в органических растворителях и быть водоразбавляемыми.

Большим преимуществом карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров, в частности перед фенолоформальдегидными олигомерами, является их прозрачность (в тонком слое), бесцветность, светостойкость. Этим объясняется интерес к ним как к пленкообразователям.

В деревообработке с начала 50-х годов широко используются клеи и связующие составы на основе немодифицированных водорастворимых карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров. К настоящему времени известно много марок и рецептур клеев и связующих составов, выпускаемых в виде 45 ... 70 %-ных водных растворов, реже в виде порошка, растворимого перед употреблением в воде, и представляющих собой начальные продукты конденсации. Способы получения и технология применения клеевых карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров подробно изучаются в дисциплине "Технология клееных материалов и плит". При добавлении к ним кислых катализаторов в результате поликонденсации происходит отверждение олигомеров. Процесс поликонденсации может быть сильно форсирован нагревом.

Немодифицированные карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры неприменимы в качестве пленкообразователей для лаков и эмалей, так как они обладают значительной объемной усадкой и хрупкостью, приводящей к растрескиванию покрытий при высыхании. Пластификация этих олигомеров затруднена, так как они не растворяются в органических растворителях и не совмещаются с маслами и пластификаторами.

Это не мешает, однако, применять немодифицированные карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры в составах для грунтования и шпатлевания поверхности древесины и древесных материалов, а также в пропиточных составах для изготовления отделочных пленок на основе специальных бумаг. Во всех этих случаях в олигомер вводят наполнители в виде минерального порошка, бумаги или самой проклеиваемой древесины, которые снижают объемную усадку и напряжения в пленке.

Известны специальные грунтовочные составы на основе карбамидо-формальдегидных олигомеров. Такие грунтовки готовят обычно в виде эмульсии типа "масло в воде", вводя в водорастворимый олигомер более пластичный пленкообразователь, например высыхающее масло или олифу. В качестве примера приведем массовый состав грунтовки, известной под названием ЦНИИМОД-54, %.

Карбамидоформальдегидный олигомер (КФ-Жидр.) 57,5

Олифа "оксоль"29,7

Уайт-спирит11,5

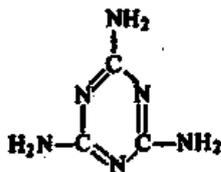
Эмульгатор (ПАВ, например. ОП-10)2,3

Грунтовку готовят, предварительно растворяя в олигомере поверхностно-активное вещество ОП-10. Затем небольшими порциями добавляют в смолу раствор олифы в уайт-спирите при постоянном перемешивании до получения эмульсии. Перед употреблением в такую грунтовку вводят отвердитель — 5 ... 10 %-ный раствор щавелевой кислоты (до 20 % от массы олигомера). После добавки отвердителя грунтовка имеет ограниченную жизнеспособность.

Известны также составы грунтовок из смеси карбамидоформальдегидного олигомера с нитроцеллюлозными лаками, например НК, БНК (разработки ВПКТИМ). В качестве модификатора в этих грунтовках используется канифоль.

Для получения лаков и эмалей используются только модифицированные карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры, способные растворяться в органических растворителях и совмещаться с другими пленкообразователями, пластификаторами и прочими компонентами лакокрасочной системы.

Как известно, карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры являются продуктами поли конденсации метилольных производных соответственно карбамида $\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$ или меламина и формальдегида CH_2O .



Модификация олигомеров производится этерификацией спиртами (преимущественно бутиловым спиртом) метилольных. производных, образующихся на начальной стадии поли конденсации. Одновременно с этерификацией происходит поликонденсация образовавшихся простых эфиров, в результате чего получают олигомеры, хорошо растворимые в органических растворителях.

Олигомеры, модифицированные бутиловым спиртом, называются бутанолизированными. Растворителями таких олигомеров служат смеси бутилового спирта с ксилолом, сольвентом. Бутанолизированные карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры способны образовывать бесцветные прозрачные покрытия, превосходящие по твердости, водо-, тепло- и морозостойкости нитроцеллюлозные покрытия. Меламинаформальдегидные олигомеры при прочих равных условиях образуют покрытия с более высокими физико-техническими свойствами. Следует лишь учитывать, что они несколько дороже, чем карбамидоформальдегидные.

Основным и значительным недостатком бутанолизированных карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров является высокая хрупкость образуемых ими покрытий. Для устранения этого недостатка олигомеры совмещают с другими пленкообразователями и прежде всего с пластифицированными алкидными олигомерами. Используются как высыхающие, так и невысыхающие алкидные олигомеры, тощие и средней жирности. При получении покрытий светлых тонов рекомендуется применять невысыхающие алкидные олигомеры.

Отверждение модифицированных карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров может происходить без катализаторов (при температурах выше 120 °С), а также в присутствии катализаторов кислотного характера, в качестве которых используют соляную, л-толуолсульфокис-лоту, фосфорную и бутилфосфорную кислоты. Имеются указания на то,

что в процессе кислотного отверждения лакокрасочных композиций, содержащих алкидные олигомеры на высыхающих маслах, возможно протекание реакций, приводящих к увеличению твердости покрытий. Применение в этих лакокрасочных материалах катализаторов кислотного характера обусловило их название: лаки и эмали кислотного отверждения. Следует учитывать, что добавление в лакокрасочные материалы кислот обуславливает их коррозионные свойства; их нельзя наносить на металлы, хранить в металлической таре и т. д.

В качестве примера лакокрасочного материала на основе модифицированного карбамидоформальдегидного олигомера может служить лак МЧ-52, который широко применяется для покрытия деревянных лыж и некоторое время применялся для покрытия стульев методом распыления в электрическом поле. Состав лака: 50 %-ный раствор бутанолизированного карбамидоформальдегидного олигомера в бутаноле и 50 %-ный раствор пластифицированного алкидного олигомера в ксилоле в массовом соотношении 1:1. Перед применением в лак добавляют 10 %-ный раствор соляной кислоты (7 % от массы лака). Жизнеспособность лака составляет 7 ... 8 ч. При необходимости лак можно разбавлять разбавителем РКБ-2 (ТУ 6-10-1037—75), представляющим смесь бутанола с ксилолом (95:5). Для отделки изделий из древесины используют и другие материалы кислотного отверждения: шпатлевку МЧ-0054 (ТУ 6-10-1536—75) для выравнивания поверхности древесноволокнистых плит, лак для отделки паркета, эмаль МЧ-181 (ТУ 6-10-720—79) для отделки столярно-строительных изделий.

Сходны по свойствам, но дают более качественные покрытия лакокрасочные материалы на основе смеси модифицированных карбамидо- и меламинаформальдегидных олигомеров, совмещенной с алкидными олигомерами. Высокие декоративные свойства, а также хорошие физико-механические показатели таких покрытий обусловили их широкое применение для отделки автомашин, велосипедов, мотоциклов, холодильников, стиральных машин и другого оборудования.

В последние годы лаки на основе модифицированных карбамидо-меламинаформальдегидных олигомеров нашли применение для получения качественных тонкослойных покрытий деталей мебели, облицованных как древесным шпоном, так и декоративными бумажно-смоляными пленками. Для получения прозрачных матовых покрытий с открытыми порами используется лак кислотного отверждения МЛ-2111 и МЛ-2111-ПМ (ТУ 6-10-1848-82), представляющий собой смесь двух компонентов — полуфабриката лака и кислотного отвердителя. Полуфабрикат лака — дисперсия аэросила в смеси алкидного и карбамидо-меламинаформальдегидного олигомеров в органических растворителях. Кислотным отвердителем служит раствор толуолсульфоокислот в бутаноле. Лаки кислотного отверждения содержат 48 ... 60 % нелетучих веществ, что значительно выше, чем у нитроцеллюлозных лаков. По сравнению с нитроцеллюлозными лаками они образуют покрытия более тепло- и морозостойкие, менее горючие. Отверждение лаков кислотного отверждения происходит медленнее, чем нитроцеллюлозных: при 20 °С — 1,5 ... 2,0 ч, при 50 °С - 20 ... 30 мин.

Помимо лаков кислотного отверждения модифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры, совмещенные с алкидными олигомерами, применяют в сочетании с нитратом целлюлозы. В этом случае в качестве отвердителя используют слабую кислоту — фосфорную. Это обеспечивает практически неограниченную жизнеспособность лака и позволяет выпускать его однокомпонентным. Эти лаки, как правило, выпускают под маркой НЦ, т.е. нитроцеллюлозных лаков, иногда их называют нитрокарбамидными.

Полиэфиры. Полиэфиры являются продуктами поликонденсации двухатомных или многоатомных спиртов с двух- или многоосновными кислотами. Эти пленкообразователи содержат в основной цепи макромолекул повторяющиеся сложноэфирные группы О-С-О-.

В качестве пленкообразователей находят применение продукты невысокой степени поликонденсации, называемые олигоэфирами. В зависимости от функциональности и строения углеводородной части исходных мономеров можно получить много разновидностей олигоэфиров с различными свойствами.

Из олигоэфиров наибольшее применение находят два вида: насыщенные модифицированные, или алкидные олигомеры и ненасыщенные олигоэфиры (часто называемые "ненасыщенные полиэфирные смолы"). Применяются и насыщенные модифицированные олигоэфиры, в частности в качестве гидроксилсодержащих компонентов полиуретановых материалов.

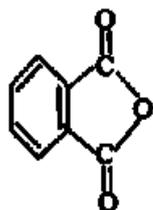
Модифицированные олигоэфиры (алкидные олигомеры). Модифицированными олигоэфирами называют продукты поликонденсации многоатомных спиртов с многоосновными карбоновыми кислотами, полученные с применением различных модификаторов. Эти продукты известны также под названием алкидные олигомеры (или алкиды).

Среди синтетических смол, применяемых для изготовления лакокрасочных материалов, алкидные олигомеры занимают ведущее место с середины 30-х годов и до настоящего времени. Это объясняется возможностью получения на их основе сравнительно недорогих покрытий холодной и горячей сушки с хорошей адгезией к поверхностям различных материалов, механически прочных и стойких при эксплуатации как внутри помещений, так и в атмосферных условиях.

Исходными продуктами для получения алкидных олигомеров являются глифтали и пентафтали. Глифталями называют продукты поликонденсации трехатомного спирта — глицерина:

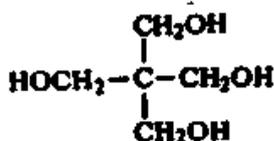


Обычно для поликонденсации вместо кислоты пользуются ее



ангидридом:

Пентафталями называют продукты поликонденсации фталевой кислоты с четырехатомным спиртом — пентаэритритом:



В чистом виде глифтали и пентафтали характеризуются бесцветностью и высокой светостойкостью, однако они образуют неводостойкие и хрупкие покрытия. Этим объясняется необходимость их модификации для получения высококачественных покрытий. В качестве модификаторов чаще используют растительные масла (или их жирные кислоты), канифоль, талловое масло.

Свойства алкидных олигомеров определяются как природой мономеров, образующих полиэфирную цепь, так и природой и количеством модификаторов, образующих боковые цепи, т. е. придающих молекуле алкида разветвленную структуру. Так, качество покрытий на пентафталях по блеску, твердости, водостойкости и скорости отверждения превосходит качество покрытий глифталями.

Из перечисленных выше модификаторов чаще всего используют растительные масла. Алкидные олигоэфиры, модифицированные растительными маслами, были одними из первых синтетических пленкообразователей, изготовленных лакокрасочной промышленностью взамен природных смол и масел. Они хорошо растворяются в ароматических и предельных углеводородах, ацетатах, кетонах и др. В зависимости от типа растительного масла, входящего в состав алкидных олигомеров, последние подразделяются на высыхающие и несыхающие.

К высыхающим относятся алкидные олигомеры, содержащие непредельные одноосновные жирные кислоты, входящие в состав высыхающих (льняное, тунговое, дегидратированное касторовое) и полувысыхающих (подсолнечное, соевое) масел. К невысыхающим относятся алкидные олигомеры, содержащие насыщенные жирные кислоты, входящие в состав невысыхающих масел (сырое касторовое, хлопковое). Высыхающие алкидные олигомеры применяются в качестве самостоятельного пленкообразователя (глифталевые и пентафталевые лаки и эмали), а также в композиции с другими пленкообразователями (нитроцеллюлозой, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами и др.). В тонком слое такие пленкообразователи способны отверждаться в результате окисления и полимеризации. При этом кислород воздуха присоединяется по месту ацетиленовых групп в молекулах алкидной смолы, образуя гидроперекиси, которые, распадаясь, служат инициаторами полимеризации. Процесс отверждения пленок может продолжаться длительно, до нескольких суток. Для ускорения этого процесса в высыхающие алкидные олигомеры вводят сиккативы, механизм действия которых такой же, как для масел.

Невысыхающие алкидные олигомеры не обладают способностью к самостоятельной полимеризации, поэтому их используют в сочетании с другими пленкообразователями. В одних случаях невысыхающие алкидные олигомеры играют роль внешнего пластификатора (в нитроцеллюлозных, перхлорвиниловых покрытиях и др.) и при этом улучшают адгезию, блеск, свето- и теплостойкость покрытий. В других случаях невысыхающие алкидные олигомеры химически взаимодействуют с совмещаемым пленкообразователем, в частности карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами, осуществляя таким образом внутреннее пластифицирование покрытий.

Свойства алкидных олигомеров и образуемых ими покрытий во многом зависят от содержания в них масла или жирных кислот, оцениваемого критерием "жирность". Под жирностью понимают массовую долю одноосновных жирных кислот в составе алкидного олигомера. По этому признаку их разделяют на жирные (50 . . . 70 %), средней жирности (46 . . . 55 %), тощие (35 . . . 45 %) и сверхтощие (до 34 %).

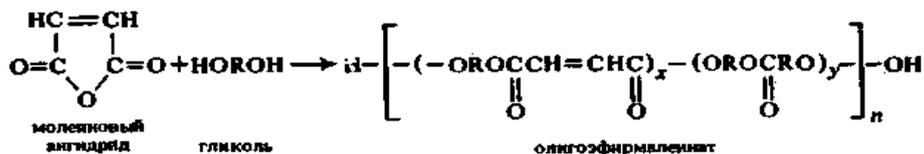
Жирные алкидные олигомеры хорошо растворимы в уайт-спирите, дают низковязкие растворы и образуют эластичные и атмосферостойкие, но медленно сохнущие покрытия. Тощие алкидные олигомеры лучше растворимы в ароматических углеводородах, образуют более твердые и хрупкие неатмосферостойкие, но более быстровысыхающие покрытия. Алкидные олигомеры, модифицированные маслами, используются для изготовления грунтовок, шпатлевок, лаков и эмалей. Содержание основного вещества в таких лакокрасочных системах составляет обычно 50 . . . 60 %. Промышленностью выпускаются глифталевые и пентафталевые алкиды. Пентафталевые алкиды отверждаются быстрее глифталевых. Пентафталевые покрытия превосходят глифталевые по твердости, механическим характеристикам, водо- и атмосферостойкости.

На основе глифталевых алкидов выпускаются грунтовки и шпатлевки, предназначенные в основном для подготовки под окраску металлических поверхностей. Пентафталевые алкиды используются для получения лаков и эмалей, широко применяемых для покрытий паркета (лак ПФ-231), оконных блоков и других изделий из древесины, эксплуатируемых в атмосферных условиях (эмаль ПФ-115).

Длительность отверждения покрытий алкидных лакокрасочных материалов зависит от их жирности и колеблется при температуре 18 . . . 20 °С от 6 . . . 8 (для тощих) до 48 ч (для жирных). Длительность отверждения этих материалов ограничивает широкое применение их для защитно-декоративных покрытий изделий из древесины.

Ненасыщенные олигоэфиры. Ненасыщенные олигоэфиры представляют собой продукты конденсации двухатомных спиртов — гликолей (этиленгликоль, диэтиленгликоль, протиленгликоль) — с малеиновым ангидридом или акриловыми кислотами. Соответственно могут быть получены две группы ненасыщенных олигоэфиров: олигоэфирмалеинаты и олигоэфиракрилаты.

В лакокрасочных материалах для покрытий древесины чаще используются олигоэфирмалеинаты, имеющие линейное строение, которое может быть представлено следующим образом:



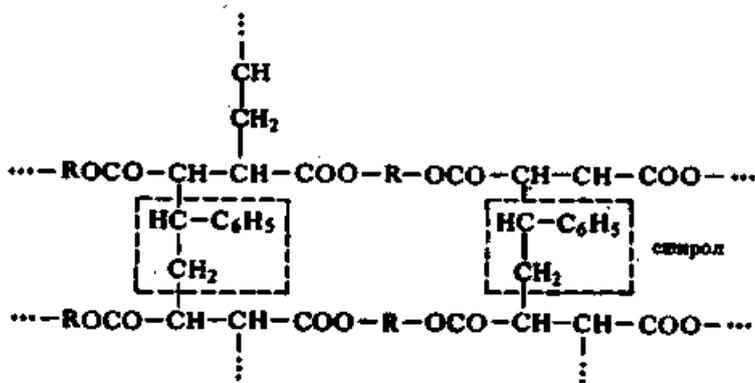
где R и R' — радикалы, входящие в состав гликолей и насыщенных кислот;
 $x = 1 \dots 5$, $K=0 \dots 5$,

$n = 1 \dots 7$.

Для изготовления лакокрасочных материалов обычно используют олигоэфирмалеинаты с молекулярной массой 800 ... 1000.

Сами олигоэфирмалеинаты, хотя и имеют реакционноспособные непрелельные связи, однако неспособны к радикальной гомополимеризации. Однако наличие этих связей позволяет использовать олигоэфирмалеинаты в сочетании с другими непрелельными соединениями, в частности с реакционноспособными мономерами, выполняющими одновременно роль активных растворителей. В качестве таких мономеров чаще всего используют стирол.

Раствор олигоэфирмалеината в стироле представляет собой основу лаковой системы — полуфабрикатный лак, способный к сополимеризации, приводящей к отверждению создаваемых на подложках покрытий. В случае применения стирола в качестве непрелельного мономера образуются сшитые полимерные структуры следующего вида:



Для предотвращения протекания самопроизвольной реакции сополимеризации в основу лаковой системы вводят ингибиторы, в качестве которых могут использоваться гидрохинон, пирокатехин (сотые доли процента от массы полуфабрикатного лака).

В полуфабрикатный лак в качестве целевых добавок вводят аэросил (для улучшения тиксотропных свойств), высоковязкий коллоксилин (загуститель), силиконовые жидкости (для улучшения розлива), резиловые смолы (пластификаторы), фотоинициаторы (сенсбилизаторы) и др.

Для иницирования реакции сополимеризации олигоэфирмалеината с реакционноспособным мономером при создании покрытий на подложке в полуфабрикатный лак вводят инициаторы и ускорители.

В качестве инициаторов используют в основном различные соединения перекисного и гидроперекисного типов, которые при определенных условиях разлагаются с образованием свободных радикалов, являющихся начальными активными центрами реакции полимеризации. В олигоэфирных лакокрасочных системах используют органические перекиси с довольно высокой температурой распада (60 ... 100 °C). При нормальной температуре они длительное время сохраняют стабильность. В качестве инициаторов можно использовать пероксиды или гидропероксиды: перекись бензоила, перекись циклогексанона, перекись метилэтилкетона, гидроперекись кумола (гипериз) в количестве 1 ... 3 % от массы лака.

Для снижения температуры распада инициаторов в полуфабрикатный лак вводят ускорители, обладающие сильными восстановительными свойствами. Взаимодействие между инициатором и ускорителем протекает по окислительно-восстановительной схеме. При этом в качестве промежуточных продуктов образуются свободные радикалы, вызывающие реакцию сополимеризации ненасыщенного олигоэфира и активного мономера. В качестве ускорителей применяют растворимые в углеводородах соли некоторых поливалентных металлов (кобальта, марганца, ванадия). Чаще всего используется нафтенат кобальта.

Количество вводимого ускорителя составляет 0,01 ... 0,5 % от массы лака, считая на кобальт. Избыток ускорителя так же, как и его недостаток вызывает замедление реакции сополимеризации и соответственно отверждения покрытия.

При непосредственном смешивании инициатора и ускорителя возможна бурная (со взрывом) реакция разложения перекиси. Поэтому инициатор и ускоритель вводят в лакокрасочный материал раздельно. Это определяет двухупаковочность олигоэфирных лаков. В одной упаковке обычно содержится часть компонентов лака и инициатор, в другой — остальные компоненты и ускоритель. Перед употреблением лака содержимое обеих упаковок смешивают. Смесь имеет ограниченную жизнеспособность, поэтому ее надо готовить в таком количестве, чтобы успеть израсходовать до ее же латинизации. Более рациональным является использование для нанесения двухупаковочных лаков специальных двухсопловых распылителей и двухголовочных обливочных машин. В этих случаях компоненты лака смешиваются непосредственно перед нанесением на подложку (распыление) или уже на самой подложке (облив).

Олигоэфирмалеинаты как пленкообразователи обладают рядом ценных свойств, обеспечивающих получение на их основе лакокрасочных материалов с высокими технологическими и эксплуатационными показателями. Благодаря невысокой вязкости олигоэфирмалеинатов удается получать лакокрасочные материалы с высоким содержанием нелетучих веществ. Основным растворителем — реакционноспособным мономером (например, стирол) при сополимеризации переходит в компонент пленкообразователя и в последующем в твердое покрытие.

Олигоэфирмалеинаты, образуя прозрачные, слегка желтоватые или розоватые покрытия, пригодны для покрытия древесины как темных, так и для светлых пород. Покрытия хорошо полируются, не вуалируют подложку. Они обладают высокой твердостью и светостойкостью, термостойки, устойчивы к действию пищевых и химических реагентов. Недостатками олигоэфирмалеинатных покрытий является их хрупкость и невысокая атмосферостойкость и прежде всего к низким и знакопеременным температурам.

Существует два основных типа лаков на основе олигоэфирмалеина-тов: 1) лаки с добавкой парафина (парафиносодержащие); 2) беспарафиновые лаки горячего или холодного отверждения.

Парафиносодержащие олигоэфирмалеинатные лаки нашли наибольшее распространение в мебельном производстве для получения высокоглянцевых покрытий с закрытыми порами. Они также могут применяться для окончательной имитационной отделки облицованных и необлицованных деталей из ДСтП.

Особая роль в парафиносодержащих лаках принадлежит парафину, который вводится в лак как всплывающая добавка в количестве 0,1 ... 0,3 % по отношению к массе лака. После нанесения лака на подложку парафин всплывает на поверхность лаковой пленки, тем самым исключается доступ кислорода из воздуха к формируемому покрытию. Это необходимо, поскольку полимеризация стирола может сильно ингибироваться кислородом воздуха. Кислород, присоединяясь к растущим свободным радикалам стирола, образует устойчивые перекиси, препятствующие дальнейшей сополимеризации. Скорость присоединения кислорода к радикалу в $1 \cdot 10^6 \dots 2 \cdot 10^7$ раз больше, чем скорость присоединения мономера, поэтому отверждение сильно замедляется.

Парафин хорошо растворяется в стироле. Всплывание парафина зависит от температуры его плавления и температурных условий в помещении цеха. Обычно применяют парафин с температурой плавления 50 ... 54 °С, который легко всплывает на поверхность при комнатной температуре (18 ... 24 °С). При температуре воздуха ниже 18 °С происходит кристаллизация парафина и он остается в толще слоя лака, образуя мутное покрытие. При высоких температурах парафин остается в растворенном состоянии даже после начала сополимеризации.

Образовавшаяся на поверхности покрытия парафиновая пленка не только способствует активному протеканию радикальной полимеризации, но и одновременно снижает улетучивание стирола.

После отверждения покрытия парафиновая пленка и верхний слой лака должны быть удалены, поэтому применяют парафиносодержащие лаки только для покрытий,

подвергающихся облагораживанию шлифованием и полированием. Отверждение покрытий парафиносодержащих лаков может происходить при комнатной температуре. В зависимости от химического состава отверждение покрытий до технологической твердости, обеспечивающей качественное шлифование и полирование, продолжается 3 ... 24 ч.

Важнейшим преимуществом парафиносодержащих лаков является большое содержание в них нелетучих веществ (до 95 ... 97 %), что определяет их высокую эффективность. Лак можно наносить толстыми слоями, так как усадка его мала, а само отверждение происходит быстрее и надежнее в толстых слоях. Это объясняется тем, что в толстых слоях лака будет содержаться достаточное количество парафина для образования сплошной пленки после его всплытия. Покрытие толщиной 300 ... 400 мкм получается за одно-два нанесения.

К недостаткам парафиносодержащих лаков следует отнести пониженную адгезию к древесине, что можно объяснить миграцией некоторой части парафина в подложку. Лаки плохо отверждаются на сильно смолистой древесине хвойных пород, а также на древесине некоторых тропических и субтропических пород (палисандр и др.). Объясняется это ингибирующим действием некоторых веществ и прежде всего фенольных, содержащихся в смоле и древесине этих пород.

Лаки, содержащие парафин, можно наносить только на горизонтальные поверхности. Первоначально лаки имеют низкую вязкость и до завершения желатинизации (10 ... 30 мин) могут стекать с вертикальных и наклонных поверхностей. Этим определяется применение их в основном для получения покрытий на щитовых деталях.

Наиболее распространены в отечественной промышленности парафиносодержащие олигоэфирмалеинатные лакокрасочные материалы — лаки ПЭ-246 и ПЭ-265, эмаль ПЭ-27.6. Беспарафиновые лаки представляют собой композиции, не ингибируемые кислородом воздуха. Такие композиции получают на основе модифицированных ненасыщенных олигоэфиров или мономеров.

Беспарафиновые лаки горячего отверждения представляют собой композиции олигоэфирмалеината и активного мономера олигоэфиракрилатного строения. Чаще всего в качестве такого мономера используют олигоэфиракрилат ТГМ-3 — диметакриловый эфир триэтиленгликоля (триэтиленгликольметакрилат), полимеризация которого в меньшей степени ингибируется кислородом воздуха, чем полимеризация стирола. Олигоэфиракрилат ТГМ-3 имеет пониженную реакционную способность, что обеспечивает высокую жизнеспособность лаков, но требуется производить отверждение при повышенных температурах (60 ... 70 °С). Инициаторами полимеризации обычно служат пероксиды, чаще всего гидроперекись кумола (гипериз).

Беспарафиновые лаки холодного отверждения — это композиции на основе олигоэфирмалеината, модифицированного аллильными соединениями с добавками в качестве активных растворителей олигоэфиракрилата ТГМ-3 или простых аллильных эфиров. Наличие аллильных групп обеспечивает быстрое отверждение на воздухе за счет окислительной полимеризации в присутствии иницирующих систем.

Лаки, как правило, содержат алкидные олигомеры, улучшающие розлив и раствор высоковязкого коллоксилина в ацетоне, выполняющего роль загустителя при формировании покрытия на вертикальных поверхностях изделий. Из нанесенного на поверхность лака ацетон (как легколетучая жидкость) быстро испаряется. Это приводит к нарастанию вязкости лака, повышению его тиксотропных свойств. Таким образом предупреждается возможность стекания покрытия с вертикальных поверхностей.

Беспарафиновые лаки являются одноупаковочными. После введения в них инициатора и ускорителя они имеют жизнеспособность не менее 8 ... 10 ч. Наносить их можно обычными способами как на горизонтальные, так и на вертикальные поверхности.

Покрытия на основе беспарафиновых лаков имеют более высокую эластичность и адгезию к различным подложкам, чем на основе парафиносодержащих лаков. На основе беспарафиновых ненасыщенных олигоэфиров отечественной промышленностью выпускается довольно широкий ассортимент различных лакокрасочных материалов: грунтовок, шпатлевок, лаков, эмалей.

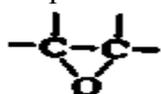
По способу отверждения покрытия делятся на отверждаемые за счет химического иницирования при нормальной температуре (лак ПЭ-232); отверждаемые за счет

химического инициирования при конвективном или терморadiационном нагреве (лак ПЭ-2116); отверждаемые УФ-облучением в присутствии в лаке сенсibilизаторов (лак ПЭ-2136); отверждаемые электронным облучением в атмосфере инертного газа (лак ПЭ-284).

Широко применяются грунтовки и шпатлевки, наносимые вальцами с последующим отверждением УФ-облучением (грунтовки ПЭ-0211 и ПЭ-243).

Для отделки стульев в электрическом поле токов высокого напряжения выпускаются грунтовки и лаки с хорошими электрофизическими показателями. Комплект таких материалов разработан для отверждения покрытий УФ-облучением — грунтовка ПЭ-0188 и лак ПЭ-2135 ПМ, для отверждения покрытий в конвективных камерах — грунтовка ПЭ-0193 и лак ПЭ-2116ПМ.

Эпоксидные олигомеры. Эпоксидные олигомеры — это синтетические смолы, содержащие в макромолекуле эпоксидные или глицидные — $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ группы. Они представляют



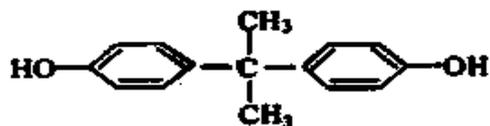
собой

гетерацепные олигомеры молекулярной массой 300 ... 4000.

В качестве соединений, содержащих или способных образовывать эпоксигруппу, применяют эпихлоргидрин, дихлоргидрин глицерина, бутадиендиоксид и др.

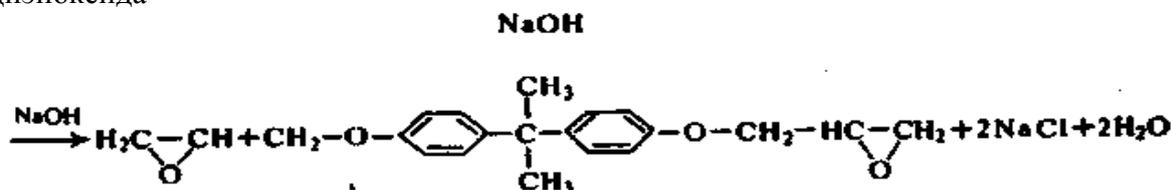
Несмотря на многообразие эпоксидных олигомеров, наибольшее распространение получили диановые смолы, изготавливаемые путем конденсации эпихлоргидрина $\text{H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{Cl}$ с двухатомным фенолом

О дифенилолпропаном

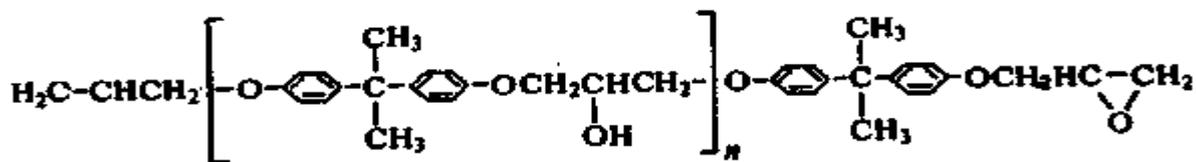


в щелочной среде (водный раствор NaOH).

Взаимодействие эпоксигрупп с фенольными гидроксилами приводит к образованию диэпоксида



В дальнейшем при нагревании (65 ... 100 °С) диэпоксид попеременно вступает в реакцию конденсации с молекулами дифенилолпропана и эпихлоргидрина. Происходит рост цепи и образование диановых эпоксидных олигомеров с боковыми гидроксильными группами и концевыми эпоксидными группами:



Приведенная структура является упрощенной, так как эпоксидные и гидроксильные группы могут вступать в реакции между собой, образуя более сложные соединения.

Полученные олигомеры имеют линейную структуру молекул. Они хорошо растворяются в ароматических углеводородах, кетонах, спиртах, эфирах (обычно этилцеллозольве). Свойства олигомеров зависят от молекулярной массы и в большей степени от содержания эпоксигрупп.

Наличие реакционноспособных эпоксигрупп в олигомере позволяет проводить химическое отверждение его целым рядом веществ, а также определяет способность взаимодействовать с другими пленкообразователями и обеспечивает формирование покрытий с ценными эксплуатационными свойствами. В результате отверждения образуются покрытия пространственно-сетчатого строения.

Эпоксидные олигомеры хорошо совмещаются с алкидными, феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами, битумами, полиуретанами и другими распространенными пленкообразователями. Эти пленкообразователи являются модификаторами, которые одновременно выполняют и функцию отвердителя. Отвердителями для эпоксидных олигомеров могут служить также соединения, содержащие активный водородный атом (различные амины, кислоты и их ангидриды и др.).

Отверждение эпоксидных олигомеров может происходить в широком диапазоне температур — 20 ... 200 °С.

Разнообразие эпоксидных олигомеров и применяемых отвердителей позволяет создать большое число лакокрасочных материалов различного назначения. На основе эпоксидных олигомеров изготавливают лаки, эмали, грунтовки, шпатлевки. В зависимости от применяемого отверждающего агента эпоксидные лакокрасочные материалы бывают одно- и двухкомпонентными. Последние используются чаще и состоят из основы и отвердителя, смешиваемых непосредственно перед употреблением вследствие ограниченной жизнеспособности готового продукта.

Покрытия на основе эпоксидных олигомеров отличаются исключительно высокой адгезией ко многим материалам, в том числе древесным, и малой усадкой при отверждении. Покрытия имеют и другие преимущества: высокую твердость, водо- и термостойкость, стойкость к ионизирующим излучениям и многим агрессивным средам. Недостатком этих покрытий является их невысокая светостойкость, что определяет невозможность использования их в декоративных целях.

В деревообработке эпоксидные пленкообразователи находят применение для шпатлевки в производстве деревянных судов, внутренней эмалировки бочковой тары под различные продукты. Эти материалы также могут найти широкое применение для отделки изделий из древесины, эксплуатируемых в условиях тропического климата и среде повышенной влажности.

Помимо высоких физико-механических показателей лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают относительно высоким содержанием нелетучих веществ.

В последние годы появились новые виды материалов на основе эпоксидных олигомеров: системы, не содержащие летучих растворителей, водоразбавляемые и вододисперсионные материалы, а также порошковые материалы. Пока эти материалы применяются в основном для покрытий в судостроении, авиации, нефтегазодобывающей и химической промышленности. Вододисперсионные материалы могут использоваться для внутренней отделки жилых помещений.

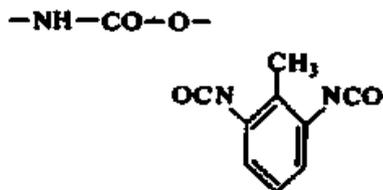
Особый интерес представляют порошковые эпоксидные материалы, составляющие около 80 % объема выпускаемых термореактивных порошковых лакокрасочных материалов. Наибольшее применение порошковые эпоксидные материалы получили в электрорадиотехнической и электронной промышленности. В состав порошковой эпоксидной краски входят эпоксидный олигомер, отвердитель, ускоритель, пигменты и наполнители, ПАВ, тиксотропные добавки. Такая порошковая краска представляет собой одноупаковочную систему, отверждаемую при температуре 150 ... 200 °С.

Полиуретаны. Полиуретаны — это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся уретановые группы — -NH-CO-O- . Полиуретаны образуются при взаимодействии изоцианатов с соединениями, содержащими гидроксильные группы.

Для получения лакокрасочных материалов используют полиизоцианаты и полигидроксилсодержащие соединения (полиолы) с числом функциональных групп у одного из компонентов не менее 2, у другого — не менее 3. Этим обеспечивается образование покрытий с пространственной структурой молекул.

За рубежом полиизоцианаты и полиолы выпускаются под различными фирменными названиями. Наиболее известны из них полиизоцианаты — десмодюры (Германия) и супросеки (Англия) и полиолы — десмофены и дальтолаки.

Основным изоцианатным сырьем для получения полиуретановых пленкообразующих служит толуилендиизоцианат, получаемый в результате взаимодействия фосгена и толуиленамина. Промышленный толуилендиизоцианат представляет собой смесь двух изомеров 2, 4- и 2, 6-толуилендиизоцианата (при соотношении 80:20, 65:35):



Эти соединения относятся к ароматическим изоцианатам. Применяют также алифатические изоцианаты, например 1,6 — гексаметилендиизоцианат $\text{OCN—(CH}_2\text{)}_6\text{—NCO}$.

Строение изоцианатов определяет их активность. Алифатические изоцианаты менее активны, чем ароматические. Однако и те, и другие вследствие их высокой токсичности и летучести имеют ограниченное применение для получения покрытий.

Менее токсичными и летучими являются их производные с более высокой молекулярной массой. Наиболее распространены из них диэтил-ленгликольуретан (ДГУ) — продукт взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с диэтиленгликолем, используемый в виде 70 %-ного раствора в циклогексаноне и полиизоцианураты — продукты, получаемые в результате полимеризации изоцианатов в присутствии оловоорганических катализаторов, например ТДИ — изоцианурат.

В качестве гидроксил содержащих компонентов для получения полиуретановых пленкообразователей служат простые и сложные олигоэфиры, эпоксидные, алкидные и другие олигомеры, содержащие свободные гидроксильные группы.

Большое число диизоцианатов и полиолов обуславливает возможность получения целого ряда материалов: конструкционных пластмасс, каучуков, попропластов, искусственной кожи, волокон, клеев, лакокрасочных материалов. Известно несколько видов полиуретановых лакокрасочных материалов, различающихся по составу и способу отверждения.

1. Двухкомпонентные системы на основе полиизоцианатов и полиолов, имеющие ограниченную жизнеспособность после смешивания (8 ...24 ч). Покрытия отверждаются на воздухе без нагревания или при температуре 50... 60 °С.
2. Двух- и однокомпонентные системы, отверждаемые влагой воздуха или подложки. Пленкообразующим в них является форполимер, получаемый взаимодействием полиолов с избыточным количеством диизоцианата, обеспечивающим наличие в форполимере свободных изоцианатных групп. При нанесении на поверхность форполимер взаимодействует с влагой воздуха или подложки, вследствие чего покрытия отверждаются.
3. Однокомпонентные системы, получаемые на основе сложных полиэфиров и так называемых "блокированных" изоцианатов. В качестве блокирующих агентов чаще всего используют фенолы. Такие системы при совмещении с гидроксил содержащими соединениями обладают при комнатной температуре (даже в присутствии влаги) неограниченной жизнеспособностью. Отверждаются же они при повышенной температуре (от 120-150 до 350 °С).
4. Уретановые масла и уралкиды составляют особую группу полиуретановых материалов, отверждение которых происходит в результате окислительной полимеризации.

Полиуретаны обладают комплексом ценных свойств, что обеспечивает их широкое применение в качестве защитных и декоративных покрытий. Покрытия характеризуются высокими механическими показателями, в том числе высокой твердостью, приближающейся к твердости стекла. Они атмосферо- и морозостойкие, устойчивы к действию воды, кислот, щелочей, растворителей. Покрытия имеют хорошую адгезию к многим материалам: древесине, металлам, пластикам и к большинству покрытий на основе других пленкообразователей.

Полиуретановые лаки имеют хороший розлив, хорошо заполняют поры и могут отверждаться в очень тонком слое. Последнее важно для осуществления тонкослойной открытопористой отделки древесины. Положительным является и то, что на отверждение полиуретановых лаков не влияют вещества, содержащиеся в древесине. Такие лаки можно использовать для отделки древесины любых пород.

Полиуретановые покрытия на древесине обладают высокими декоративными свойствами. Покрытия могут быть получены с высоким блеском и матовые.

К недостаткам полиуретановых лакокрасочных материалов следует отнести повышенную токсичность, сравнительную дороговизну, а также склонность покрытий к пожелтению.

Лаки, а также эмали и грунтовки на основе полиуретанов применяют для отделки химической и радиоэлектронной аппаратуры, деталей судов и самолетов, строительных конструкций, изделий из древесины (мебели, полов, спортивного инвентаря).

Для отделки древесины используется сравнительно небольшой ассортимент полиуретановых лакокрасочных материалов. Из двухкомпонентных материалов наиболее употребительны грунтовки и лаки на основе жидких полиолов и полиизоцианатов (лаки УР-249, УР-249М, УР-277, УР-277М, УР-2112М, УР-2124М и др.), из однокомпонентных - грунтовки, лаки и эмали на основе форполимеров (лаки УР-293, УР-294, эмаль УР-49) и на основе уралкидов (лак АУ-271, эмаль УРФ-1128).

Лакокрасочные материалы, не содержащие органических растворителей.

Большинство широко применяемых лакокрасочных материалов (нитроцеллюлозных, карбамидо- и меламиноалкидных, полиуретановых) содержат 50 ... 80 % летучих органических растворителей. Этим объясняется их неэкологичность и экологическая неполноценность. Большие количества вредных органических растворителей, как правило, безвозвратно пропадают, так как их рекуперация (возвращение) представляет сложный и дорогостоящий процесс. Пары органических растворителей выбрасываются в атмосферу, загрязняя окружающую среду. В современной технологии лакокрасочных покрытий имеются следующие основные направления сокращения использования органических растворителей: 1) применение материалов с повышенным содержанием нелетучих веществ (менее 30 % летучих) или практически не содержащих растворителей (менее 5 % летучих); 2) применение материалов на водной основе; 3) применение порошковых материалов. Первое направление получило свое развитие при создании и применении ненасыщенных олигоэфиров парафиносодержащих и беспарафиновых с содержанием нелетучих веществ 95 % и 70 % соответственно. С высоким содержанием нелетучих веществ для защитно-декоративных покрытий древесины перспективными являются также алкидные, карбамидо- и меламиноформальдегидные и акриловые олигомеры. Так, например, имеется опыт применения акриловых олигомеров в виде паст, наносимых вальцевым методом.

Второе и третье направления связаны с применением лакокрасочных материалов, полностью или частично не содержащих токсичных органических растворителей. К таким материалам относятся во до разбавляемые и порошковые лакокрасочные материалы. Системы без органических растворителей пожаробезопасны, не загрязняют окружающую среду, характеризуются низкой вязкостью при довольно высоком содержании нелетучих веществ.

Все лакокрасочные материалы, содержащие в летучей части воду, принято называть водоразбавляемыми. В зависимости от фазности пленкообразующей системы лакокрасочные материалы обладают различными свойствами при хранении и нанесении, а процесс пленкообразования протекает за счет различных физико-химических превращений.

Среди водоразбавляемых различают водорастворимые и вододисперсионные (диспергированные в воде) лакокрасочные материалы.

Водорастворимыми называют лакокрасочные материалы на основе однофазных лиофильных (гидрофильных) пленкообразующих систем, т. е. растворов олигомеров и реже полимеров в водных или водно-органических средах. Однофазной является только пленкообразующая система, а, например, не краска, содержащая нерастворимые в воде компоненты — пигменты и наполнители.

Водорастворимые лакокрасочные материалы получают на основе олигомеров поликонденсационного типа, имеющих средство к воде: алкидных, феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидных, эпоксидных, полиуретановых и некоторых других. Часто водорастворимые материалы представляют собой смеси или соконденсаты олигомеров: алкидномеламиновых, алкидноэпоксидных, алкидноуретановых и др. Некоторые олигомеры могут иметь ограниченную совместимость с водой. В этом случае водорастворимые лакокрасочные материалы получают в смеси воды с органическими растворителями, в качестве которых обычно используют спирты.

Для того, чтобы обеспечить стабильность рабочих растворов водоразбавляемых лакокрасочных материалов, в них вводят нейтрализаторы, в качестве которых могут служить амины, аммиак и др.

Примером наиболее широко используемых водорастворимых материалов являются карбамидо и меламиноформальдегидные олигомеры. На их основе изготавливаются пропиточные составы для получения бумажно-смоляных пленок.

Лакокрасочные материалы на основе двухфазных лиофобных (гидрофобных) пленкообразующих систем, то есть дисперсий пленкообразователей, называют воднодисперсионными. В виде водных дисперсий в настоящее время применяют полимеры и олигомеры, например полимеры и сополимеры винилацетата и винилхлорида, полиакрилаты, модифицированные маслами алкиды, эпоксидные олигомеры и некоторые другие.

Дисперсии в зависимости от типа применяемого для их изготовления полимера получают различными способами. Основными способами являются эмульсионная и дисперсионная радикальная полимеризация или сополимеризация ненасыщенных мономеров. Эмульсионная полимеризация, проводимая в присутствии ПАВ, приводит к образованию дисперсий с размером частиц 0,05 ... 0,3 мкм. Такие дисперсии часто называют латексами. При дисперсионной полимеризации получают дисперсии с размером частиц 0,5 ... 2 мкм. Формирование пленок из водных лиофобных дисперсий происходит в результате коагуляции и коалесценции полимерных частиц при испарении воды. Наибольшее применение из воднодисперсионных лакокрасочных материалов получили дисперсии поливинилацетата и сополимеров винилацетата. Так, например, широко используемая для покрытий столярно-строительных изделий, ДВП и др. краска Э-ВА-27 представляет собой дисперсию поливинилацетата, пластифицированную дибутилфталатом.

Широкое использование находят в технологии покрытий дисперсии акрилатных сополимеров. На их основе получают шпатлевки, которые обладают низкой усадкой, а также грунтовки для древесины, превосходящие по свойствам масляные грунтовки. Краски на воднодисперсионной основе акрилатных сополимеров, например стиролоакрилатные, могут использоваться для отделки таких изделий из древесины, как окна и двери, образуя покрытия с хорошим декоративным видом, светостойкие и устойчивые к моющим средствам.

Акрилатные дисперсии успешно применяются в композиции с карбамидоформальдегидными олигомерами для получения рулонных декоративных пленок, обеспечивая эластичность последних. Акрилатные дисперсии также используются в композициях с меламиноформальдегидными олигомерами в лаках для тонкослойных покрытий древесины.

Порошковые лакокрасочные материалы представляют собой мелкодисперсные сложные смеси различных твердых пленкообразователей, пластификаторов, отвердителей, пигментов и других компонентов. В качестве пленкообразователей для порошковых материалов используются полимеры, олигомеры и мономеры, наносимые на поверхность в виде аэродисперсий. Аэродисперсии порошков представляют собой двухфазные системы, в которых дисперсионной фазой являются частицы порошка, а дисперсионной средой — воздух или инертный газ.

Порошковые материалы, используемые для получения покрытий, являются полидисперсными с размером частиц 0,1 ... 100 мкм. В порошковых материалах могут использоваться как термопластичные, так и термореактивные пленкообразующие вещества. Из термопластичных пленкообразующих применяют полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилбутираль и другие, а из термореактивных - эпоксидные, полиакрилатные и полиуретановые олигомеры. Иногда используют порошки их смесей полимеров с олигомерами и мономерами, способные к полимеризации в процессе получения покрытий.

Особое внимание при получении порошковых материалов уделяется подбору отвердителей, пигментов и наполнителей, а также веществ, регулирующих растекание и ускоряющих процесс отверждения покрытий. Для термопластичных пленкообразующих важным является выбор пластификаторов. Низкомолекулярные пластификаторы, такие, например, как дибутилфталат непригодны для получения порошковых материалов. В качестве пластификаторов применяют лишь соединения типа каучуков.

Общее требование, предъявляемое к порошковым материалам: они должны находиться в дисперсном порошкообразном состоянии в условиях хранения и нанесения. Важными свойствами являются сыпучесть порошков, температура текучести и вязкость расплавов.

Процесс пленкообразования порошковых материалов представляет собой переход порошка в полимерную пленку на поверхности изделия. Осуществляется нагревом порошка, нанесенного тонким слоем на поверхность, приводящего к сплавлению полимерных частиц с образованием монолитной пленки. Большинство полимеров, применяемых в порошковых материалах, имеют температуру текучести (T_m) выше 200 °С. Это затрудняет использование порошковых материалов для получения покрытий на древесине, так как уже при температуре 150 ... 160°С начинается интенсивное термическое разложение древесины.

Кроме того, при нагревании нанесенного на древесину порошка для сплавления находящейся в порах древесины воздух будет расширяться и, стремясь выйти из них, может вызвать образование воздушных пузырей в покрытии. Покрытия из термопластичных полимеров при сплавлении частиц порошка и последующем охлаждении расплава имеют невысокую адгезию на древесных подложках.

Другим способом получения покрытий из порошковых термопластичных полимеров на поверхности нетермостойких материалов, к которым относится древесина, является воздействие на них паров растворителей. В этом случае после нанесения на изделие слоя полимерного порошка его помещают в камеру со средой, насыщенной парами растворителя. Поглощение растворителя полимером на определенной стадии приводит к слиянию (коалесценции) частиц, а последующее испарение поглощенного растворителя — к получению твердого покрытия, как и при сплавлении. При этом поглощение растворителей, необходимое для пленкообразования, составляет примерно 20 ... 30 % от массы полимера. Формирование покрытий при таком способе может производиться при пониженной и даже комнатной температуре. Завершается пленкообразование испарением растворителя. Процесс испарения растворителя подчиняется общим закономерностям улетучивания растворителей из лакокрасочных покрытий.

Для получения качественных покрытий необходимо правильно выбрать растворитель для набухания полимера. Проведенные в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета работы по применению порошковых лакокрасочных материалов показали возможность формирования покрытий на древесных подложках из поливинилбутирала и эмульсионного полистирола. В качестве растворителей для порошка поливинилбутирала рекомендуется использовать этиловый спирт и азеотропную смесь этилового спирта с трихлорэтиленом, для порошка из эмульсионного полистирола — трихлорэтилен.

Недостатком способа является необходимость использования органических растворителей, что приводит к потере тех преимуществ, которые имеют порошковые лакокрасочные материалы.

Основными преимуществами порошковой технологии покрытий являются экономичность, малая энергоемкость, экологическая полноценность, высокое качество и стабильность покрытий, а также возможность получения тонкослойных покрытий (20 ... 40 мкм). Все перечисленные преимущества пока могут быть получены при формировании покрытий на металлических подложках, особенно при широко распространенном нанесении материалов методом электроосаждения. Получение покрытий из порошков на древесных подложках должно решаться за счет создания новых материалов и технологий их применения.

Раздел 5. Связующее для декинга

Тема 5.1. Полиэтилен. Полипропилен. Полистирол

Пластмассами называют материалы, основным связующим компонентом которых является синтетический или природный полимер, а другими компонентами служат наполнители - пластификаторы, красители, смазки, стабилизаторы и др. Пластмассы способны при определенных условиях формоваться и сохранять приданную им форму. По способу изготовления синтетические полимеры разделяют на получаемые полимеризацией, поликонденсацией и химическим модифицированием. Полимеры первого типа получают в результате протекания реакции полимеризации, т. е.

образования полимеров при взаимодействии нескольких мономеров, без изменения первоначального состава. К ним относят полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, политетрафторэтилен и др.

Полимеры второго типа образуются из нескольких мономеров, в результате протекания реакции поликонденсации; в этом случае процесс получения полимера сопровождается выделением побочных продуктов (например, воды, углекислоты, аммиака и др.), в результате чего состав полимера не соответствует составу первоначальных веществ. Реакция поликонденсации протекает с участием катализаторов (кислот или оснований). Природа катализатора оказывает влияние на характер продукта поликонденсации. Так, при взаимодействии мономеров (фенол и формальдегид) в кислой среде образуется полимер, называемый новолачной смолой, имеющей линейную или разветвленную структуру связи. Эта смола при нагревании размягчается, а при охлаждении затвердевает, не претерпевая при этом химических превращений. При взаимодействии тех же мономеров в основной среде образуются резальские смолы, имеющие трехмерное, сетчатое строение. Эти смолы вследствие глубоких химических превращений теряют свойство размягчаться при повторном нагревании. К поликонденсационным синтетическим полимерам относят фенолоформальдегидные, меламино-формальдегидные, мочевино-формальдегидные и другие смолы, сложные полиэфиры и т. д.

Наконец, полимеры третьего типа получают путем замены атомов водорода или других элементов на новые атомы и группы в полимерной цепи, приобретающей новые свойства. Широко используют хлорирование полимеров, при котором получают хлорированный полиэтилен, хлорированный поливинилхлорид и т. д. Синтетические полимеры получают при химической переработке каменного угля, природного и промышленного газа, нефти и других видов сырья.

К природным полимерам или смолам относят шеллак, природные и нефтяные асфальты, каучук, целлюлозу, канифоль, природные битумы и т. д.

Физико-химические свойства пластмасс, методы изготовления из них изделий и область применения в значительной степени определяется наполнителем. В качестве наполнителя используют материалы органического и неорганического происхождения: древесная мука, хлопковые очесы, бумага, графит, цемент, сажа, стеклянное волокно, ткани, слюда и т. д. Для повышения пластичности и других технологических свойств пластмассы в состав исходной смеси вводят пластификаторы (камфару, олеиновую кислоту, дихлорэтан, дибутилфталат и др.). Для ускорения процесса отверждения при переработке исходного материала в изделия применяют катализаторы (известь, магнезия, уротропин и др.). В состав исходных смесей в небольших количествах (0,5.. 1,5%) вводят смазывающие вещества (стеарин, воск и др.). Они предотвращают прилипание к пресс-формам пластмассовых изделий при их изготовлении.

Для придания изделию определенной окраски в состав исходных смесей вводят красители (анилиновые красители, нигрозин и др.).

При изготовлении пластмассовых изделий исходный материал подвергают совместному действию нагрева и давления. В зависимости от изменения свойств при нагреве полимеры разделяют на две основные группы: термопластичные и термореактивные. Первые из них образуются на базе новолачных смол а вторые - на базе резальных смол. Термопластичные полимеры (термопласты) при нагревании размягчаются, переходя сначала в высокоэластичное, а затем в вязкотекучее состояние; при охлаждении они затвердевают. Процесс этот является обратимым, т. е. его можно повторять многократно. К термопластам относят полимеры с линейной и разветвленной структурой связи; у них момеры связаны один с другим только в одном направлении. При повторном нагревании такие химические связи не разрушаются; молекулы мономеров приобретают гибкость и подвижность, т. е. никаких необратимых химических превращений при нагревании и охлаждении не происходит.

Термореактивные полимеры (реактопласты), при нагреве сначала размягчаются, если они были твердыми, а затем переходят в твердое состояние. Процесс этот является необратимым, т. е. при нагревании происходят необратимые химические превращения и при повторном нагреве такие полимеры не размягчаются. К реактопластам относят полимеры с сетчатой или

сшитой структурой связи. Такие полимеры образуют в гигантских макромолекулах двух- или трехмерные связи, т. е. их мономеры или линейные молекулы жестко связаны между собою и не способны взаимно перемещаться.

Термопластические пластмассы

Это - группа пластмасс на основе синтетических полимеров, полученных по реакциям цепной полимеризации: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полиуретаны, полистирол, полиформальдегид, полиметилметакрилат, поликарбонат, полипропилен, фторопласт и другие.

Полиэтилен в зависимости от способа производства различают

- высокого давления (ВД) или низкой ($0,918...0,930 \text{ г/см}^3$) плотности, его получают полимеризацией этилена при температуре $200...250^\circ\text{C}$;

- среднего давления (СД) или средней ($0,931...0,945 \text{ г/см}^2$) плотности, его производят полимеризацией этилена в присутствии катализатора (окись хрома и кремния) при $125-150^\circ\text{C}$;

- низкого давления (НД) или высокой ($0,946...0,970 \text{ г/см}^2$) плотности, его получают в присутствии катализатора (четырёххлористого титана и др.) при температуре до 60°C .

Чистый полиэтилен на воздухе подвергается старению, становится жестким и хрупким. Для замедления старения при термической переработке к нему добавляют термостабилизаторы (ароматические амины, фенолы, сернистые соединения), а для улучшения светостойкости вводят светостабилизаторы (сажа, графит). Полиэтилен широко применяют в технике в виде конструкционных деталей различных машин и механизмов, труб, листов, пленки, кабельной изоляции, покрытий и т. д.

Поливинилхлорид - материал аморфной структуры белого цвета. Поливинилхлорид выпускают без пластификатора (непластифицированный поливинилхлорид, или винипласт) и с пластификатором (пластифицированный поливинилхлорид, или пластикат).

Винипласт - материал, для изготовления пленки, листов, труб и профильных изделий.

Пленка из винипласта может применяться при температурах от -20 до $+60^\circ\text{C}$. Листовой винипласт выпускают трех марок: ВН (винипласт непрозрачный), ВП (прозрачный) и ВИТ (нетоксичный). Винипласт в виде труб и профильных изделий применяют в химической промышленности. Винипласт имеет плотность $1,3-1,6 \text{ г/см}^3$, предел прочности $45-55 \text{ МПа}$, ударную вязкость 120 кДж/м^2 .

Пластикат обычно получают из смеси полимера с пластификатором и стабилизатором (сажа, двуокись титана и т. д.). Пластикат выпускают листовой, прокладочный, профильный декоративный кабельный светотермостойкий и т. д. Механические свойства пластиката несколько ниже механических свойств винипласта, а морозостойкость составляет до -50°C . При добавке специальных пластификаторов и красителей на основе пластиката получают винилит - тонкую хлопчатобумажную ткань, покрытую с одной стороны пластикатовой пленкой (применяют для плащей, накидок и других изделий) и линолеум - пластикат с наполнителем.

Полиамид получают поликонденсацией аминокислот, а также диаминов с дикарболовыми кислотами. Его применяют для производства синтетических волокон и нитей, антифрикционных изделий, труб, пленок, различных деталей машин и приборов. Полиамидные волокна наибольшее применение получили в текстильной промышленности благодаря способности полиамида вытягиваться и ориентироваться при холодной вытяжке. Волокна легкие (плотность $1,04...1,14 \text{ г/см}^3$), износоустойчивые, несминаемые, имеют малую гигроскопичность и хороший внешний вид. Ткани из полиамидного волокна используются для изготовления мешков, приводных ремней компрессоров, сепараторов, конвейерных лент, электроизоляции и др. Такие волокна имеют предел прочности $4,5...7,0 \text{ МПа}$ и относительное удлинение $20 - 30\%$. Полиамиды обладают высокими физико-механическими свойствами: плотность $1,12...1,16 \text{ г/см}^3$, $sB = 45...95 \text{ МПа}$, $d = 100...300\%$, $KCU = 100...250 \text{ кДж/м}^2$, $HV 4.0...15$.

Полиуретаны представляют собой высокоплавкие кристаллические полимеры, способные при вытяжке давать ориентированную кристаллическую структуру волокна. Полиуретановые материалы выпускают в виде белого литьевого порошка. Из полиуретанов получают волокна, литьевые изделия и другие материалы. Волокна пригодны для

изготовления фильтровальных тканей, кабельной изоляции, парашютной ткани, защитных покрытий и других технических целей. Детали радио- и электротехнической промышленности получают литьем под давлением. Эти детали могут работать длительное время при высокой влажности и температуре до 100...110°C. Изделия из полиуретана имеют плотность 1,21 г/см³, sB= 50...85 МПа, KCU= 50 кДж/м², HB 8 ...12. Полистирол является продуктом полимеризации стирола. Он нерастворим в воде и обладает хорошей химической стойкостью ко многим агрессивным средам (уксусной, соляной и фосфорной кислотам, щелочам, эфирам и т. д.). Полистирол является хорошим диэлектриком; электроизоляционные свойства полистирола почти не зависят от частоты тока. Его выпускают в виде порошков, трубок, профильных изделий, пленки, нитей, лент, облицовочных плит, легковесных пенопластов и т. д. Изделия из полистирола имеют плотность 1,07 г/см³, sИ= 80... 100 МПа, KCU= 12 . . . 20 кДж/м², HB 15.

Полиформальдегид обладает повышенной механической прочностью, имеет незначительный износ и усадку, низкий коэффициент трения и высокую химическую стойкость к действию многих растворителей. Диэлектрические свойства полиформальдегида сохраняются при значительной влажности воздуха и даже при погружении в воду. Рабочая температура изделий из полиформальдегида от -40 до 180°C. Он имеет плотность 1,42... 1,43 г/см³, sB= 70 МПа, d= 15...20%, KCU= 90 кДж/м², HB 20 40, коэффициент трения по стали 0.1...0.3. Полиформальдегид выпускают в виде белого порошка или гранул бесцветных или окрашенных, перерабатываемых методом литья под давлением (при 190...208°C), экструзией (при 170- 190°C) и прессованием (при 180- 190°C). Полиформальдегид применяют для изготовления различных деталей, заменяющих изделия из стали и цветных металлов. Известно свыше 2000 примеров применения полиформальдегидов; при этом 80% всего производимого полимера используют для замены металлов.

Полиметилметакрилат является продуктом полимеризации метакриловой кислоты. В зависимости от строения может быть твердым или мягким при обычной температуре; он представляет собой прозрачную и бесцветную стекловидную массу, известную под названием органическое стекло. Легко подвергается переработке прессованием, литьем под давлением и др. Выпускают в виде порошков, стержней, труб, листов, а также самоотверждающихся пластмасс, светотехнического стекла. Последнее применяют для светильников с люминисцентными лампами и лампами накаливания, для предметов бытового назначения и т. п. Оргстекло поддается обработке резанием, штамповке при 150°C, сварке, склеиванию.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена в присутствии комплексного катализатора. Он представляет собой бесцветный жесткий нетоксичный продукт без запаха; отличается хорошей прозрачностью и блеском. Полипропилен можно получить с высокой степенью кристалличности, что обеспечивает ему лучшие среди термопластов механические свойства (в частности, предел прочности при растяжении и статическом изгибе) и теплостойкость. Из полипропилена изготавливают полуфабрикаты в виде труб, листов, пленок, волокон; формовочные, прессовочные и литые детали машин, холодильников, телефонов и др. Полипропилен имеет плотность 0,9 г/см³, sB= 30...35 МПа, KCU= 120 кДж/м², d=400-800 %. Кроме кристаллического используют также аморфный полипропилен для изготовления клея, замазок, изоляционных лент и уплотняющих материалов. Фторопласт представляет собой полимер этилена, в котором все атомы водорода замещены фтором, который очень прочно связывается с атомами углерода и обуславливает появление у полимера важных технических свойств - высокой теплостойкости и химической стойкости, хороших диэлектрических и антифрикционных свойств. Выпускают два типа полимера: фторопласт-4 и фторопласт-3, а также их модификации. Фторопласт известен под торговой маркой тефлон.

Фторопласт-4 является кристаллическим полимером, степень кристалличности которого составляет 80-85%, -достигая в ряде случаев 93-97%, температура плавления 327°C. При нагревании до температуры выше 327°C кристаллиты плавятся и вся масса становится аморфной; при последующем охлаждении он вновь кристаллизуется. Изделия из

фторопласта-4 можно эксплуатировать до температуры 250...260°C, не опасаясь существенного изменения их механических свойств. Фторопласт-4 является наиболее химически стойким материалом из всех известных пластмасс. Его устойчивость к химическому воздействию превышает даже стойкость благородных металлов (золота и платины), стекла, фарфора, эмали, специальной коррозионностойкой стали и сплавов, он обладает очень низким коэффициентом трения (около 0,02). Изделия из фторопласта-4 применяют в электро- и радиопромышленности, в химической и пищевой промышленности и др.

Фторопласт-3 также является высококристаллическим полимером: у медленно охлажденных образцов степень кристалличности достигает 85-90%. При 208-210°C он переходит в высокоэластичное состояние, а при дальнейшем нагревании - вязкотекучее, что позволяет получать из него детали всеми способами переработки термопластов. Одним из важных технологических показателей для фторопласта-3 является его высокая термостойкость. Фторопласт-3 применяют для изготовления уплотнительных деталей в электротехнике, в химической промышленности, а также для антикоррозионных покрытий. Фторопласты имеют плотность 2,09-2,3 г/см³, предел прочности 20-40 МПа, ударную вязкость 100-160 кДж/м², относительное удлинение 200-250%, твердость НВ 34.

4.3. Лабораторные работы

<i>№ п/п</i>	<i>Номер раздела дисциплины</i>	<i>Наименование лабораторной работы</i>	<i>Объем (час.)</i>	<i>Вид занятия в интерактивной, активной, инновационной формах, (час.)</i>
1.	1.	Методы испытания древесины, оценка свойств.	4	-
2.	2.	Изучение реологических характеристик матриц (смола) древесно-полимерных материалов	2	
3.	2.	Определение работы адгезии отделочных пленок	2	
4.	3.	Определение технологических характеристик смол (вязкость, скорости отверждения, массовая доля, рН и т.д.)	4	
5.	4.	Определение эластичности и толщины отделочной пленки по шкале гибкости.	5	-
ИТОГО			17	-

4.4. Семинары/ практические занятия

Учебным планом не предусмотрено

4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат

Учебным планом не предусмотрено

5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

<i>№, наименование разделов дисциплины</i>	<i>Компетенции</i>	<i>Кол-во часов</i>	<i>Компетенции</i>			Σ <i>комп.</i>	<i>t_{ср}, час</i>	<i>Вид учебных занятий</i>	<i>Оценка результатов</i>
			<i>ОПК</i>		<i>ПК</i>				
			<i>1</i>	<i>4</i>	<i>3</i>				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1. Древесина природный полимер, физико-механические характеристики, методы испытания.		26	-	+	-	1	26	Лк, ЛР	зачет
2. Явление растекания и смачивания. Адгезия .		20	+	-	-	1	20	Лк, ЛР	зачет
3. Виды клеевых материалов.		26	-	+	+	2	13	Лк	зачет
4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов		28	+	+	+	3	9,3	Лк, ЛР	зачет
5. Связующее для декинга		8	+	-	-	1	8	Лк	зачет
всего часов		108	37,3	48,3	22,3	3	76,3		

6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Клесов, А. Древесно-полимерные композиты : учебное пособие / А. Клесов; пер. с англ. - Санкт-Петербург : НОТ, 2010. - 736 с.
2. Чистова, Н. Г. Комплексное использование дополнительного сырья : учеб. пособие / Н. Г. Чистова, Ю. Д. Алашкевич, В. Н. Трофимук. - Красноярск : СибГТУ, 2003. - 148 с.

7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

№	<i>Наименование издания</i>	<i>Вид занятия</i>	<i>Количество экземпляров в библиотеке, шт.</i>	<i>Обеспеченность, (экз./ чел.)</i>
1	2	3	4	5
Основная литература				
1.	Волынский, В. Н. Технология древесных плит и композиционных материалов : учебно-справочное пособие / В. Н. Волынский. - Санкт-Петербург : Лань, 2010. - 336 с.	Лк, ЛР	100	1
2.	Плотникова, Г. П. Современные методы склеивания и облицовывания древесины и древесных материалов : учебно-методическое пособие / Г. П. Плотникова, Н. П. Плотников. - Братск : БрГУ, 2015. - 127 с.	Лк, ЛР	23	1
3.	Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология : научное издание / С. Л. Баженов [и др.]. - Долгопрудный : Интеллект, 2010. - 352 с.	Лк, ЛР	5	0,5
Дополнительная литература				
4.	Мельникова, Л. В. Технология композиционных материалов из древесины : учебник для студентов вузов / Л. В. Мельникова. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва : МГУЛ, 2004. - 234 с.	Лк, ЛР	80	1
5.	Берлин Ал.Ал. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // Соросовский образовательный журнал, 1995, №1, с. 57-65. http://window.edu.ru/resource/289/21289	Лк	ЭР	1
6.	Галыгин В.Е., Беляев П.С., Клинков А.С., Чайников Н.А., Павлов Н.В., Маликов О.Г., Хабаров С.Н. Технология переработки полимерных материалов. Лабораторный практикум. - Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2002. - 132 с. http://window.edu.ru/resource/978/21978	ЛР	ЭР	1
7.	Лаптев В.Н. Производство древесной массы: учебное пособие / ГОУ ВПО СПбГТУРП. - СПб., 2009. - 48 с. http://window.edu.ru/resource/154/76154	Лк, ЛР	ЭР	1
8.	Воронков А.Г., Ярцев В.П. Исследование физико-механических свойств полимеров и полимерных композитов. Лабораторные работы. - Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2004. - 28 с. http://window.edu.ru/resource/958/21958	ЛР	ЭР	1
9.	Шегельман И.Р., Полежаев К.В., Щеголева Л.В., Щукин П.О. Биотопливо: Состояние и перспективы использования в теплоэнергетике Республики Карелия: Монография. - Петрозаводск: ПетрГУ, 2006. - 88 с. http://window.edu.ru/resource/995/71995	Лк	ЭР	1

8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ» НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Электронный каталог библиотеки БрГУ
http://irbis.brstu.ru/CGI/irbis64r_15/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=F&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&S21CNR=&Z21ID=
2. Электронная библиотека БрГУ
<http://ecat.brstu.ru/catalog> .
3. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека online»
<http://biblioclub.ru> .
4. Электронно-библиотечная система «Издательство «Лань»
<http://e.lanbook.com> .
5. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам"
<http://window.edu.ru> .
6. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU <http://elibrary.ru> .
7. Университетская информационная система РОССИЯ (УИС РОССИЯ)
<https://uisrussia.msu.ru/> .
8. Национальная электронная библиотека НЭБ
<http://xn--90ax2c.xn--p1ai/how-to-search/> .

9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

9.1. Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных работ

Лабораторная работа №1 Методы испытания древесины, оценка свойств.

Цель работы: исследование физико-механических свойств древесины.

Задание:

1. Определить плотность древесины;
2. Определить влажность древесины;
3. Определить водопоглощение древесины;
4. Определить влагопоглощение древесины;
5. Определить разбухание древесины;
6. Определить предел прочности древесины при статическом изгибе;
7. Определить предел прочности древесины при сжатии вдоль волокон;
8. Определить предел прочности древесины при растяжении вдоль волокон;
9. Определить предел прочности древесины при растяжении поперек волокон;
10. Определить условный предел прочности древесины при местном смятии поперек волокон;
11. Определить предел прочности древесины при скалывании вдоль волокон;
12. Определить предел прочности древесины при скалывании поперек волокон;
13. Определить статическую твердость древесины.

Порядок выполнения:

Метод определения плотности

Сущность метода заключается в определении при соответствующей влажности древесины массы и объема образца и вычислении показателей плотности

Отбор образцов

Образцы изготавливают в форме прямоугольной призмы с основанием 20x20 мм и длиной вдоль волокон 30 мм. Если годовые слои имеют ширину более 4 мм, размеры поперечного сечения должны быть увеличены так, чтобы образец включал не менее 5 слоев.

Количество, изготовление и влажность образцов - по ГОСТ 16483.0-78.

Допускается проводить испытания на образцах, не подвергавшихся кондиционированию и имеющих влажность меньше предела насыщения клеточных стенок и отличающуюся от нормализованной.

Минимальное количество образцов может быть принято равным 16.

Аппаратура

- штангенциркуль по ГОСТ 166-80, с погрешностью измерения не более 0,1 мм;

- аппаратура для определения влажности - по ГОСТ 16483.7-71.

Проведение испытаний

Определение плотности при влажности в момент испытания

Массу образцов определяют с погрешностью не более 0,01 г. Для пересчета плотности при влажности в момент испытания к плотности при влажности 12 % массу образцов определяют в бюксах с погрешностью не более 0,001 г. Размеры поперечного сечения и длину измеряют с погрешностью не более 0,1 мм по осям симметрии образцов. Допускается определять объем образцов другим способом с погрешностью не более 0,01 см³.

Влажность образцов определяют по ГОСТ 16483.7-71. Пробой на влажность является весь образец.

Определение плотности в абсолютно сухом состоянии и парциальной плотности

При определении парциальной плотности влажность образцов должна быть меньше предела насыщения клеточных стенок. Определяют массу и размеры образцов. Образцы высушивают до постоянной массы по ГОСТ 16483.7-71 и охлаждают в эксикаторе. Повторно определяют массу и размеры образцов.

Определение базисной плотности

Влажность образцов должна быть больше предела насыщения клеточных стенок. Допускается вымачивать образцы в воде при комнатной температуре до прекращения изменения размеров. После измерения размеров образцов образцы высушивают и взвешивают.

Обработка результатов

Плотность (ρ_w) каждого образца при влажности W в момент испытания вычисляют в килограммах на кубический метр или в граммах на кубический сантиметр по формуле

$$\rho_w = \frac{m_w}{a_w \cdot b_w \cdot l_w} = \frac{m_w}{V_w},$$

где m_w - масса образца при влажности W , кг (г);

a_w, b_w, l_w - размеры образца при влажности W , м (см);

V_w - объем образца при влажности W , м³ (см³).

Результат вычисляют и округляют до 5 кг/м³ (0,005 г/см³).

Плотность каждого образца с нормализованной влажностью при необходимости пересчитывают на влажность 12 % по формуле

$$\rho_{12} = \rho_w \left[1 - \frac{(1-K)(W-12)}{100} \right],$$

где K - коэффициент объемного разбухания.

Для ориентировочных расчетов коэффициент K может быть принят равным

$0,85 \cdot 10^{-3} \rho_w$ при измерении плотности в килограммах на кубический метр и $0,85 \rho_w$ при измерении в граммах на кубический сантиметр.

Плотность каждого образца с влажностью, отличающейся от нормализованной, пересчитывают на влажность 12 % по формуле

$$\rho_{12} = \frac{\rho_w}{K_{12}^W},$$

где K_{12}^W - коэффициент пересчета при влажности образцов, равной или меньше предела насыщения клеточных стенок, определяемый по таблице.

Коэффициент пересчета (K_{12}^W) при влажности образцов больше предела насыщения клеточных стенок вычисляют по формулам:

для древесины белой акации, бука, граба и лиственницы

$$K_{12}^W = \frac{100 + W}{127};$$

для остальных пород

$$K_{12}^W = \frac{100 + W}{124};$$

где W - влажность образца в момент испытания, %.

Результат вычисляют и округляют до 5 кг/м^3 ($0,005 \text{ г/см}^3$).

Плотность (ρ_0) каждого образца в абсолютно сухом состоянии вычисляют в килограммах на кубический метр или в граммах на кубический сантиметр по формуле

$$\rho_0 = \frac{m_0}{a_0 \cdot b_0 \cdot l_0} = \frac{m_0}{V_0},$$

где m_0 - масса образца в абсолютно сухом состоянии, кг (г);

a_0, b_0, l_0 - размеры образца в абсолютно сухом состоянии, м (см);

V_0 - объем образца в абсолютно сухом состоянии, м^3 (см^3).

Результат вычисляют и округляют до 5 кг/м^3 ($0,005 \text{ г/см}^3$).

Парциальную плотность (ρ'_W) каждого образца вычисляют в килограммах на кубический метр или в граммах на кубический сантиметр по формуле

$$\rho'_W = \frac{m_0}{a'_W \cdot b'_W \cdot l'_W} = \frac{m_0}{V'_W},$$

где m_0 - масса образца в абсолютно сухом состоянии, кг (г);

a'_W, b'_W, l'_W - размеры образца при влажности меньше предела насыщения клеточных стенок, м (см);

Результат вычисляют и округляют до 5 кг/м^3 ($0,005 \text{ г/см}^3$).

Базисную плотность (ρ_B) каждого образца вычисляют в килограммах на кубический метр или в граммах на кубический сантиметр по формуле

$$\rho_B = \frac{m_0}{a_{\max} \cdot b_{\max} \cdot l_{\max}} = \frac{m_0}{V_{\max}},$$

где m_0 - масса образца в абсолютно сухом состоянии, кг (г);

$a_{\max}, b_{\max}, l_{\max}$ - размеры образца при влажности, равной и больше предела насыщения клеточных стенок, м (см);

V_{\max} - объем образца при влажности, равной и больше предела насыщения клеточных стенок, м^3 (см^3).

Результат вычисляют и округляют до 5 кг/м^3 ($0,005 \text{ г/см}^3$).

Среднюю плотность испытанных образцов вычисляют и округляют до 10 кг/м^3 ($0,01 \text{ г/см}^3$) как среднее арифметическое значение плотности отдельных образцов.

Результаты испытаний и расчетов заносят в протокол.

Метод определения влажности

Метод распространяется на древесину и устанавливает два метода определения абсолютной влажности с погрешностью не более 0,1 % для приведения показателей физико-механических испытаний образцов к показателям при стандартной влажности и с погрешностью не более 1 % для определения влажности древесины.

Аппаратура и материалы

- весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,001 г.;
- сушильный шкаф, обеспечивающий высушивание древесины при $(103 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$.;
- бюксы с притертыми крышками;
- эксикаторы с безводным хлористым кальцием или серной кислотой концентрацией не ниже 94 % (плотностью 1840 кг/м^3).

Подготовка к испытанию

Форма, размеры и порядок отбора проб из образцов, а также минимальное число проб указаны в стандартах на соответствующие методы испытаний.

На пробы переносят марки образцов, из которых они взяты.

Бюксы нумеруют и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Проведение испытания

Пробы на влажность, очищенные от заусенцев и опилок, закладывают в бюксы и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Пробы, находящиеся в бюксах со снятыми крышками, помещают в сушильный шкаф с температурой (103 ± 2) °С. Высушивание проверяют повторными взвешиваниями двух-трех проб.

Первое взвешивание при высушивании мягких пород выполняют не ранее чем через 6 ч после начала высушивания, а при высушивании твердых пород - не ранее 10 ч. Повторные взвешивания выполняют через 2 ч. Высушивание считается законченным, когда разность между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,001 г.

Перед взвешиванием бюксы с пробами закрывают крышками и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе с гигроскопическим веществом.

Пробы из смолистой древесины хвойных пород не следует сушить в шкафу свыше 20 ч.

Обработка результатов

Влажность пробы (W) в процентах вычисляют с округлением не более 0,1 % по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \cdot 100,$$

где m_0 - масса бюксы, г;

m_1 - масса бюксы с пробой до высушивания, г;

m_2 - масса бюксы с пробой после высушивания, г.

2-й метод

Аппаратура и материалы

Весы с погрешностью взвешивания не более 0,01 г.

Сушильный шкаф, обеспечивающий высушивание древесины при (103 ± 2) °С.

Эксикаторы с гигроскопическим веществом, высушивающим воздух до состояния, близкого к абсолютно сухому.

Подготовка к испытанию

Образцы изготовляют в форме прямоугольной призмы с основанием 20×20 мм и высотой вдоль волокон 30 мм.

Определение влажности допускается проводить на образцах, изготовленных для других испытаний, или на пробах, вырезаемых из них.

Точность изготовления, влажность и количество образцов должны соответствовать ГОСТ 16483.0-89.

Проведение испытания

Образцы взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и помещают в сушильный шкаф с температурой (103 ± 2) °С. Высушивание считают законченным, когда для каждого контрольного образца разность между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,01 г.

Образцы из смолистой древесины хвойных пород не следует сушить в шкафу свыше 20 ч.

Обработка результатов

Влажность образцов (W) в процентах вычисляют с округлением не более 1 % по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100,$$

где m_1 - масса образца до высушивания, г;

m_2 - масса образца после высушивания, г.

Метод определения водопоглощения

Метод распространяется на древесину и устанавливает метод определения водопоглощения.

Аппаратура и материалы

- эксикаторы по ГОСТ 25336-82 и эксикаторные вставки;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Подготовка к испытанию

Образцы изготовляют в форме прямоугольной призмы основанием 20x20 мм и высотой вдоль волокон 10 мм.

Изготовление, влажность и количество образцов должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0-78.

При определении минимального количества образцов коэффициент вариации должен быть 10 %.

Проведение испытания

Образцы высушивают в бюксах до абсолютно сухого состояния согласно требованиям ГОСТ 16483.7-71 и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Образцы помещают в эксикатор под вставку, заливают дистиллированной водой так, чтобы одна из плоскостей поперечного разреза оставалась сухой, закрывают крышкой и выдерживают при температуре 20±2 °С.

Образцы периодически вынимают из воды, осушают поверхность фильтрованной бумагой и взвешивают в бюксах с погрешностью не более 0,01 г. Первое взвешивание производят после выдерживания образцов в воде в течение 2 ч, последующие - через 1, 2, 3, 6, 9, 13, 20 суток после первоначального погружения и далее через каждые 10 суток. Минимальная продолжительность выдерживания образцов 30 суток.

Испытание заканчивают, когда разность между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,05 г.

Обработка результатов

Количество поглощенной влаги (W) в процентах вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле

$$W = \frac{m_n - m_1}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где m - масса бюксы, г;

m_1 - масса бюксы с образцом в абсолютно сухом состоянии, г;

m_n - масса бюксы с образцом, взвешенной через n суток с момента первоначального погружения образца в воду, г.

За показатель водопоглощения принимают максимальную влажность древесины, выдержанной до прекращения водопоглощения, но не менее 30 суток.

График зависимости поглощения воды до окончания увлажнения образца строят в координатах «влажность - время выдержки» чтобы, в случае необходимости, можно было продлить испытание.

Метод определения влагопоглощения

Метод распространяется на древесину и устанавливает метод определения влагопоглощения гари выдерживании образцов в среде над насыщенным раствором соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$).

Аппаратура и материалы

- эксикаторы по ГОСТ 25336-82 с насыщенным раствором соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$) и эксикаторные вставки;

- аппаратура и материалы - по ГОСТ 16483.7-71.

Подготовка к испытанию

Образцы изготовляют в форме прямоугольной призмы основанием 20'20 мм и высотой вдоль волокон 10 мм.

Изготовление, влажность и количество образцов должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0-78.

При определении минимального количества образцов коэффициент вариации должен быть 10 %.

Проведение испытания

Образцы высушивают в бюксах до абсолютно сухого состояния согласно требованиям ГОСТ 16483.7-71 и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

На дно эксикатора наливают насыщенный раствор соды. Образцы устанавливают боковой поверхностью на вставку эксикатора так, чтобы они не касались один другого и стенок эксикатора, закрывают крышкой и выдерживают при температуре 20 ± 2 °С.

Образцы периодически взвешивают в бюксах с погрешностью не более 0,001 г; первое взвешивание производят через сутки с момента помещения образцов в эксикатор, последующие - через 2, 3, 6, 9, 13, 20 и далее через каждые 10 суток. Минимальная продолжительность выдерживания образцов 30 суток.

Испытание заканчивают, когда разность между двумя г последними взвешиваниями будет не более 0,002 г.

Обработка результатов

Количество поглощенной влаги (W) в процентах вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле

$$W = \frac{m_n - m_1}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где m - масса бюксы, г;

m_1 - масса бюксы с образцом в абсолютно сухом состоянии, г;

m_n - масса бюксы с образцом, взвешенной через n суток с момента первоначального помещения образца в эксикатор, г.

За показатель влагопоглощения принимают максимальную влажность древесины, выдержанной до прекращения влагопоглощения, но не менее 30 суток.

График зависимости поглощения влаги строят в координатах «влажность - время выдержки» до окончания увлажнения образца, чтобы, в случае необходимости, можно было продлить испытание.

Методы испытаний на разбухание

Методы распространяются на древесину и устанавливают методы определения давления набухания при стесненном разбухании и линейного разбухания в радиальном и тангентальном направлениях, а также их зависимость от времени выдержки древесины в воде.

Аппаратура и материалы

- прибор, обеспечивающий измерение давления набухания с погрешностью не более $1 \cdot 10^4$ Па и линейного разбухания с погрешностью не более 0,01 мм (рис. 1.1);
- микрометр по ГОСТ 6507-90 с погрешностью измерения не более 0,01 мм.;
- меры концевые по ГОСТ 9038-90;
- секундомер по НТД;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- аппаратура и материалы по ГОСТ 16483.7-71.

Подготовка к испытанию

Образцы изготовляют в форме прямоугольной призмы основанием 12×12 мм и толщиной вдоль волокон 8 мм.

Для каждого испытания из одного бруска выпиливают по два образца один за другим вдоль волокон. При испытании древесины лесонасаждений или партии лесоматериалов образцы должны быть изготовлены не менее чем из 65 брусков.

Точность изготовления образцов должна соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0-89.

До определения давления набухания должен быть построен тарировочный график рычага прибора в координатах: усилие F , Н - прогиб рычага f , мкм. Величина тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс соответствует тарировочному коэффициенту рычага K , Н/мкм. Для построения графика берут отсчеты f по индикатору при действии заданной величины усилия F на рычаг снизу через призму, расположенную под риской 8. Отсчеты для каждой величины нагрузки должны быть взяты как среднее арифметическое не менее чем трех определений.

Для измерения линейного разбухания из прибора (см. рис. 1.1) убирают призму, смещают стаканчик, а индикатор с погрешностью не более 0,001 мм заменяют на индикатор с погрешностью не более 0,01 мм.

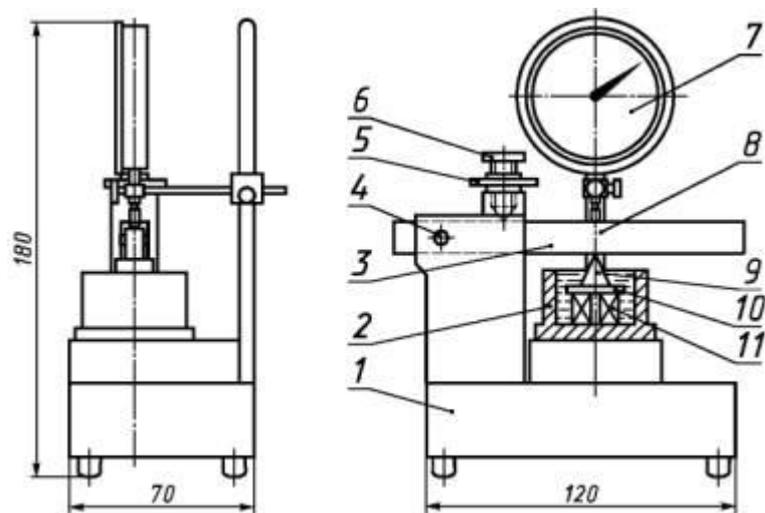


Рис. 1.1

1 - станина; 2 - стаканчик из нержавеющей материала; 3 - рычаг; 4 - ось рычага на шарикоподшипнике; 5 - контргайка;
6 - упорный винт; 7 - индикатор; 8 - риска на рычаге; 9 - призма; 10 - прокладка из нержавеющей материала; 11 – образцы

Проведение испытания

Образцы высушивают до абсолютно сухого состояния по ГОСТ 16483.7-71.

При сравнении натуральной древесины и древесины, прошедшей технологическую обработку, образцы допускается не высушивать, но они должны быть выдержаны до прекращения изменения массы в одинаковых температурно-влажностных условиях.

Определение давления набухания

Два образца, выпиленные из одного бруска, устанавливают (с зазором 2,5 - 3 мм между торцовыми гранями) в стаканчик на радиальную грань при тангентальном разбухании и на тангентальную грань - при радиальном разбухании.

Сверху на образцы укладывают прокладку, несколько выступающую в плане за контур граней образцов, и треугольную призму, ребро которой располагают под риской рычага перпендикулярно его продольной оси.

Индикатор должен быть установлен с запасом хода для того, чтобы можно было свободно вынуть из прибора стаканчик с образцами. Рычаг прижимают к ребру призмы с усилием, вызывающим его прогиб примерно на 5 мкм, и зажимают упорным винтом с контргайкой. Показание индикатора принимают за нуль.

Образцы заливают дистиллированной водой, температура которой не должна отличаться более чем на ± 1 °С от температуры окружающего воздуха, и включают секундомер.

Прогиб рычага определяют по индикатору после включения секундомера через 5, 10, 15, 30, 60 с, затем через 2, 4, 7, 12 мин и далее через 20 мин.

Испытание заканчивают, когда приращение прогиба рычага будет меньше 4 мкм.

Образцы извлекают из прибора и измеряют ширину в радиальном направлении при тангентальном разбухании и в тангентальном направлении при радиальном разбухании, а также измеряют толщину вдоль волокон.

Определение линейного разбухания.

Для измерения высоты образцов прокладку кладут на дно стаканчика и, используя концевые меры, измеряют расстояние от нее до измерительного наконечника индикатора, которое должно быть около 10 мм, с погрешностью не более 0,01 мм.

Вынув прокладку из стаканчика, устанавливают в него два образца.

На образцы укладывают прокладку и делают отсчет по индикатору, который принимают за нуль при построении графика зависимости линейного разбухания от времени выдержки образцов в воде.

Образцы заливают дистиллированной водой, включают секундомер и делают отсчеты по индикатору через промежутки времени.

Испытание заканчивают, когда разница между показаниями индикатора будет меньше 0,01 мм.

Обработка результатов

Давление набухания (p) в Па вычисляют с точностью до $1 \cdot 10^4$ Па по формуле

$$p = K \frac{f}{ab + a_1 b_1},$$

где K - тарировочный коэффициент рычага, Н/мкм;

f - прогиб рычага, мкм;

a и a_1 - ширина образцов в радиальном направлении при тангентальном разбухании и в тангентальном направлении при радиальном разбухании, см;

b и b_1 - толщина образцов вдоль волокон, см.

График зависимости давления набухания от времени выдержки образцов в воде (рис. 1.2) строят в координатах: давление, Па - время, с. Допускается откладывать по оси ординат прогиб рычага в микрометрах.

По графику определяют максимальную величину давления набухания.

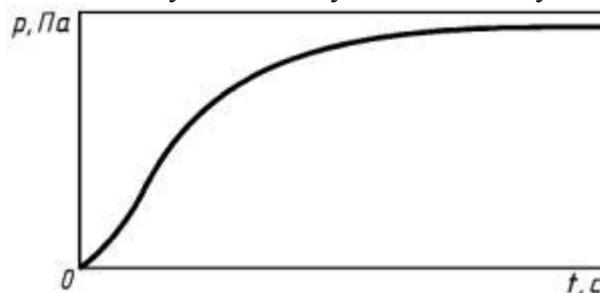


Рис. 1.2

Результаты испытаний и расчетов заносят в протокол (см. приложение 1).

Относительное линейное разбухание (ε) в процентах вычисляют с точностью до 1 % по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h} \cdot 100,$$

где Δh - абсолютное линейное разбухание, равное разнице показания индикатора через интервал времени, с начала опыта и показания, принятого за нуль, мм;

h - высота образцов, мм, равная

$$h = H - H_1,$$

где H - расстояние от прокладки, уложенной на дно стаканчика, до измерительного наконечника индикатора, мм;

H_1 - расстояние от прокладки (после установки образцов) до измерительного наконечника индикатора, мм.

График зависимости линейного разбухания от времени выдержки образцов в воде (рис. 1.3) строят в координатах: линейное разбухание, % - время, с.

По графику определяют максимальную величину линейного разбухания.

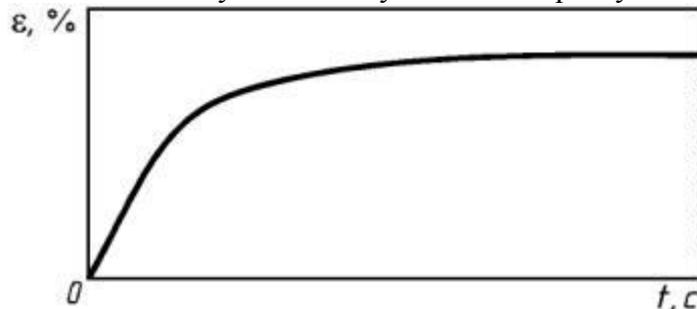


Рис. 1.3

Результаты испытаний и расчетов заносят в протокол (см. приложение 2).

Статистическую обработку опытных данных по каждому методу выполняют по ГОСТ 16483.0-89.

Метод определения предела прочности при статическом изгибе

Сущность метода заключается в определении максимальной нагрузки при разрушении образца и вычислении напряжения при этой нагрузке.

Метод не распространяется на авиационную древесину.

Отбор образцов

Образцы изготовляют в форме прямоугольной призмы с поперечным сечением 20×20 мм и длиной вдоль волокон 300 мм. Допускается определять предел прочности при статическом изгибе на образцах после определения модуля упругости.

Количество, изготовление и влажность образцов - по ГОСТ 16483.0.

Допускается проводить испытания на образцах, не подвергавшихся кондиционированию и имеющих влажность меньше предела насыщения клеточных стенок и отличающуюся от нормализованной.

Минимальное количество образцов может быть принято равным 36.

Аппаратура

Для проведения испытания применяется следующая аппаратура:

- машина испытательная по ГОСТ 28840, обеспечивающая заданную скорость нагружения образца или перемещения нагружающей головки и позволяющая измерять нагрузку с погрешностью не более 1 %;

- приспособление, обеспечивающее изгиб образца приложением нагрузки к его боковой поверхности в середине расстояния между центрами опор. Радиус закругления опор и нагружающего ножа должен быть 30 мм;

- штангенциркуль по ГОСТ 166, с погрешностью измерения не более 0,1 мм;

- аппаратура для определения влажности по ГОСТ 16483.7.

Подготовка к испытанию

На середине длины образца измеряют ширину b и высоту h с погрешностью не более 0,1 мм.

Проведение испытаний

Образец помещают в машину так, чтобы изгибающее усилие было направлено по касательной к годичным слоям (изгиб тангентальный) и нагружают по схеме, показанной на чертеже.

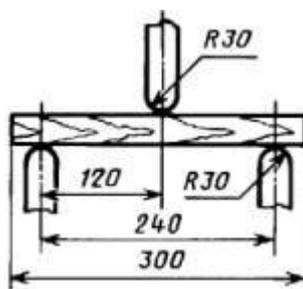


Рис. 1.4

Образец нагружают равномерно с постоянной скоростью нагружения или постоянной скоростью перемещения активного захвата машины. Скорость должна быть такой, чтобы образец разрушился через $(1,5 \pm 0,5)$ мин после начала нагружения.

При использовании машины с электромеханическим приводом допускается проводить нагружение образца равномерно со скоростью (1350 ± 150) Н/мин или проводить испытания при скорости перемещения нагружающей головки испытательной машины 4 мм/мин.

Испытание продолжают до разрушения образца, определяя максимальное показание стрелки силоизмерителя. Максимальную нагрузку P_{\max} определяют с погрешностью не более 1 %.

После испытания определяют влажность образцов по ГОСТ 16483.7.

В качестве пробы на влажность берут часть образца длиной (25 ± 5) мм, вырезаемую вблизи излома. Для определения средней влажности партии образцов допускается испытать часть образцов. Минимальное количество испытываемых на влажность образцов должно соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0.

Обработка результатов

Предел прочности (σ_w) в мегапаскалях образца с влажностью в момент испытания вычисляют по формуле

$$\sigma_w = \frac{3P_{\max} \cdot l}{2bh^2},$$

где P_{\max} - максимальная нагрузка, Н;

l - расстояние между центрами опор, мм;

h - высота образца, мм;

b - ширина образца, мм.

Результат вычисляют и округляют до 1 МПа.

Предел прочности образца с нормализованной влажностью при необходимости пересчитывают на влажность 12 % по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_w [1 + \alpha(W - 12)],$$

где α - поправочный коэффициент на влажность, равный 0,04 для всех пород;

W - влажность образца в момент испытания, %.

Предел прочности образца с влажностью, отличающейся от нормализованной, пересчитывают на влажность 12 % по формуле

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_w}{K_{12}^w},$$

где K_{12}^w - коэффициент пересчета, определяемый по таблице при известной плотности древесины. Если определение плотности не производилось, допускается принимать коэффициент пересчета равным средней величине для исследуемой породы.

Результат вычисляют и округляют до 1 МПа.

Метод определения предела прочности при сжатии вдоль волокон

Метод предназначен для определения предела прочности древесины при кондиционировании образцов по ГОСТ 16483.0-78.

Аппаратура:

- машина испытательная по ГОСТ 7855-84 с погрешностью измерения нагрузки не более 1%;
- штангенциркуль по ГОСТ 166-80 с погрешностью измерения не более 0,1 мм;
- приспособление к испытательной машине (см. рис.1.5);
- аппаратура для определения влажности - по ГОСТ 16483.7-71.

Подготовка к испытанию

Образцы изготавливают в форме прямоугольной призмы основанием 20x20 мм и длиной вдоль волокон 30 мм.

Точность изготовления, влажность и количество образцов должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0-78.

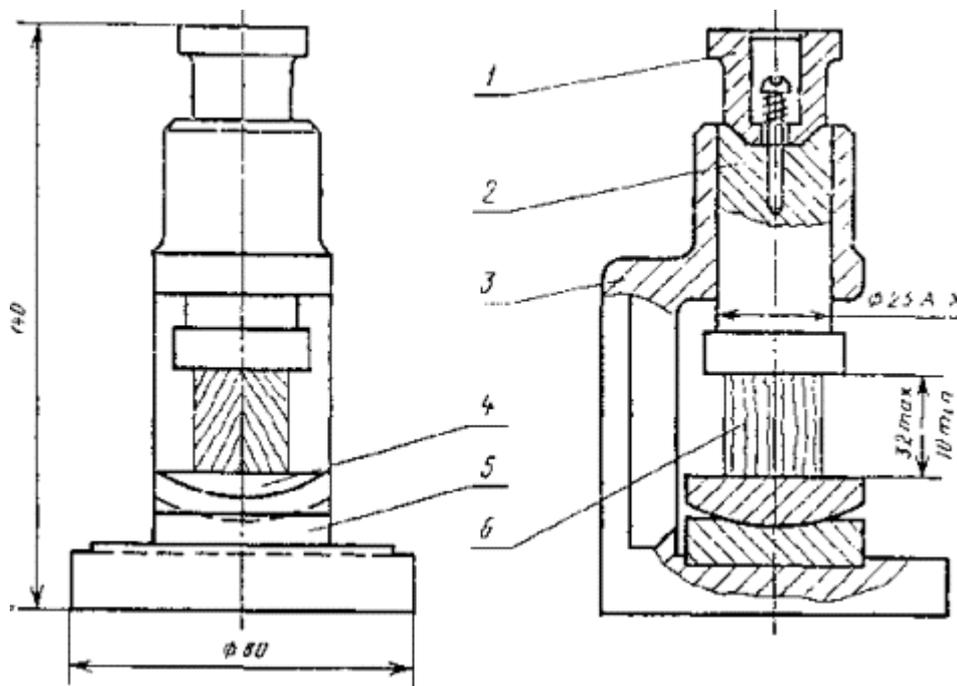


Рис. 1.5

1 - колпачок; 2 - пуансон; 3 - корпус; 4 - шаровая опора; 5 - плита; 6 - образец.

1.3. Проведение испытания

Размеры a и b поперечного сечения образца измеряют на середине длины с погрешностью не более 0,1 мм.

Образец помещают в приспособление для испытания на сжатие. Нагрузку на образец передают через пуансон 2. Образец нагружают равномерно с постоянной скоростью нагружения или постоянной скоростью перемещения нагружающей головки машины. Скорость должна быть такой, чтобы образец разрушился через $(1,0 \pm 0,5)$ мин после начала нагружения. При использовании машины с электромеханическим приводом допускается проводить нагружение образца равномерно со скоростью (25000 ± 5000) Н/мин или проводить испытание при скорости перемещения нагружающей головки испытательной машины 4 мм/мин при условии достижения предела прочности при сжатии вдоль волокон в указанный интервал времени. Максимальную нагрузку P измеряют с погрешностью не более 1 %.

После испытаний определяют влажность образцов в соответствии с требованиями ГОСТ 16483.7-71. Пробой для определения влажности является весь образец.

Минимальное количество испытываемых на влажность образцов должно соответствовать ГОСТ 16483.0-78.

Обработка результатов

Предел прочности древесины при кондиционировании образцов (σ_w) в МПа вычисляют по формуле

$$\sigma_w = \frac{P_{\max}}{a \times b},$$

где P_{\max} - максимальная нагрузка, Н;

a и b - размеры поперечного сечения образца, мм.

Вычисление производят с округлением до 0,5 МПа.

Предел прочности (σ_w) в МПа пересчитывают на влажность 12 % по формулам: для образцов с влажностью меньше предела гигроскопичности

$$\sigma_{12} = \sigma_w [1 + a(W - 12)],$$

где a - поправочный коэффициент, равный 0,04;

σ_w - предел прочности образца с влажностью W в момент испытания, МПа;

W - влажность образца в момент испытания, %;

для образцов с влажностью, равной или больше предела гигроскопичности

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_w}{K_{12}^{30}},$$

где s_w - предел прочности образца с влажностью W в момент испытания, МПа;

K_{12}^{30} - коэффициент пересчета при влажности 30 %, равный;

0,475 - для клена; 0,535 - для вяза шершавого эллиптического и ясеня; 0,550 - для акации, вяза гладкого, листоватого и среднего, дуба, липы и ольхи; 0,450 - для бука, сосны кедровой и обыкновенной; 0,445 - для граба, груши, ели, ивы, ореха, осины, пихты и тополя; 0,400 - для березы и лиственницы.

Вычисление производят с округлением до 0,5 МПа.

Результаты испытаний и расчетов записывают в протокол испытаний.

Метод определения предела прочности при сжатии вдоль волокон некондиционированных образцов

Образцы должны находиться до испытания в условиях, исключающих изменение их начальных влажностей. При определении предела прочности без определения влажности допускается увлажнять образцы до влажности более 30% в воде при температуре 15-25°C в течение:

- не менее 4 ч - образцы из древесины, ели, сосны кедровой, заболони сосны обыкновенной, березы и других рассеяносудистых пород;

- не менее 20 ч - образцы из древесины лиственницы, ядра сосны, дуба и других кольцесудистых пород.

Влажность увлажненных образцов и из свежесрубленной древесины не определяют.

Обработка результатов

Предел прочности образца с влажностью в момент испытания (s_w) в МПа вычисляют по формуле

$$\sigma_w = \frac{P_{\max}}{a \times b},$$

где P_{\max} - максимальная нагрузка, Н;

a и b - размеры поперечного сечения образца, мм.

Вычисление производят с округлением до 0,5 МПа.

Предел прочности пересчитывают на влажность 12% (s_{12}) в МПа по формуле

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_w}{K_{12}^W},$$

где K_{12}^W - коэффициент пересчета, определяемый по таблице при известной плотности древесины.

Вычисление производят с округлением до 0,5 МПа.

Пример. Коэффициент пересчета K_{12}^{30} для породы с плотностью 650 кг/м³ равен 0,502.

Коэффициент K_{12}^{30} для породы с плотностью 700 кг/м³ равен 0,525. Коэффициент K_{12}^{30} для породы с плотностью 670 кг/м³ определяют по формуле

$$K_{12}^{30} = 0,502 + (0,525 - 0,502) \times \frac{670 - 650}{50} = 0,511$$

Метод определения предела прочности при растяжении вдоль волокон

Аппаратура

- испытательная машина - по ГОСТ 7855-74 с клиновыми захватами;

- штангенциркуль - по ГОСТ 166-80 с погрешностью измерения не более 0,1 мм;

- цилиндрические пробки - из стали 40 по ГОСТ 1050-74 диаметром 9,9 мм и длиной 17 мм, при испытании древесины мягких пород и 18 мм при испытании древесины твердых пород.

Подготовка к испытанию

Заготовки для образцов следует выкалывать. Образцы изготавливают по форме и размерам, указанным на рис. 1.6. Допускается применять образцы, состоящие из призмы сечением 4x20 мм и длиной 350 мм и приклеенных к ее концам (по пласти) боковых накладок толщиной 8 мм и формой по чертежу. Прочность склеивания должна быть не меньше прочности древесины при скалывании вдоль волокон.

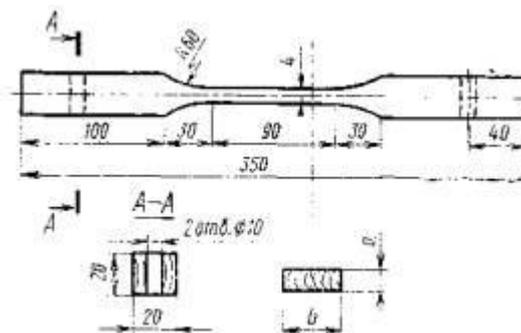


Рис. 1.6

Точность изготовления, влажность и количество образцов должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0-78.

Проведение испытания

На середине длины образца измеряют с погрешностью не более 0,1 мм толщину a и ширину b .

Образец помещают в захваты так, чтобы часть каждой головки, граничащая с закруглением, оставалась свободной на протяжении 20 - 25 мм, а растягивающая нагрузка совпадала с продольной геометрической осью образца.

Скорость испытания должна быть такой, чтобы образец разрушился в течение от 1,5 до 2 мин с момента нагружения.

При использовании машин с электромеханическим приводом допускается нагружать образец равномерно со скоростью (15000 ± 4000) Н/мин или проводить испытание при скорости перемещения одной из нагружающих головок испытательной машины 10 мм /мин.

Испытания проводят до разрушения образца. Максимальную нагрузку определяют с точностью до цены деления шкалы силоизмерителя. Результаты испытаний образцов, разрушившихся не по рабочей части, не учитывают.

Влажность образцов после испытаний определяют по ГОСТ 16483.7-71. В качестве пробы для определения влажности берут рабочую часть образца.

Допускается определять влажность каждого четвертого образца.

Обработка результатов

Предел прочности σ_w образца с влажностью W в момент испытания вычисляют с точностью до 1 МПа по формуле

$$\sigma_w = \frac{P_{\text{макс}}}{a \cdot b},$$

где $P_{\text{макс}}$ - максимальная нагрузка, Н;

a, b - размеры поперечного сечения рабочей части образца, м.

Предел прочности образца с влажностью, отличающейся от 12 % больше чем на ± 1 % (в пределах от 8 до 20 %), пересчитывают к влажности 12 % с точностью до 1 МПа по формуле: $\sigma_{12} = \sigma_w [1 + \alpha(W - 12)]$,

где σ_w - предел прочности образца с влажностью W в момент испытания, Па;

α - поправочный коэффициент, равный 0,01 для всех пород.

Предел прочности образца с влажностью, равной или больше предела насыщения клеточных стенок пересчитывают к влажности 12 % с точностью до 1 МПа по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_w K_{30},$$

где K_{30} - пересчетный коэффициент, равный 1,30 для хвойных пород и 1,33 для лиственных пород.

Метод определения предела прочности при растяжении поперек волокон

Аппаратура

- машина испытательная по ГОСТ 28840 с клиновыми захватами;
- штангенциркуль по ГОСТ 166 с погрешностью измерения не более 0,1 мм.

Подготовка к испытанию

Образцы изготовляют по формуле и размерам, указанным на чертеже. Допускается применять клееные образцы при условии, чтобы между клейевыми швами центральная часть

высоты была не менее 90 мм. Прочность склеивания должна быть не меньше прочности древесины при скалывании поперек волокон.

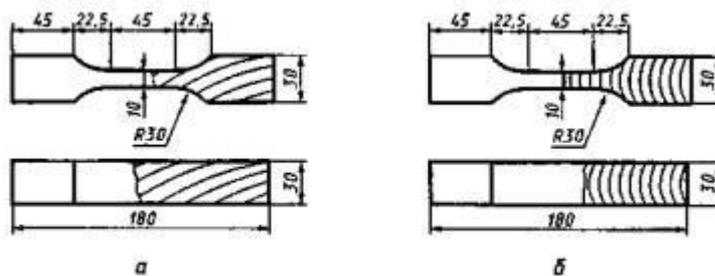


Рис. 1.7

а - в тангентальном направлении, б - в радиальном направлении

Точность изготовления, влажность и количество образцов должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0.

Проведение испытания

Толщину a и ширину b измеряют по середине длины образца с погрешностью не более 0,1 мм.

В каждом образце должна быть определена кривизна годичных слоев в процентах, равная отношению стрелы дуги годичного слоя в середине рабочей части образца к хорде; длина хорды в тангентальных образцах должна быть равна 2 см, а в радиальных - толщине рабочей части образца.

Образец помещают в захваты так, чтобы к рифленным поверхностям захвата примыкали торцовые поверхности образца, причем часть каждой головки, граничащая с закруглением, оставалась свободной на протяжении около 10 мм, а растягивающая нагрузка совпадала с продольной геометрической осью образца.

Скорость испытания должна быть такой, чтобы образец разрушился в течение от 1,5 до 2 мин с момента нагружения. При использовании машин с электромеханическим приводом допускается проводить нагружение образца равномерно со скоростью (2500 ± 500) Н/мин или проводить испытание при скорости нагружения одной из нагружающих головок испытательной машины 4 мм/мин.

Испытания проводят до разрушения образца. Максимальную нагрузку определяют с точностью до цены деления шкалы силоизмерителя.

Результаты испытаний образцов, разрушившихся не на рабочем участке, не учитывают.

Влажность образцов после испытания определяют по ГОСТ 16483.7. В качестве пробы для определения влажности берут среднюю часть образца длиной поперек волокон около 30 мм.

Допускается определять влажность каждого второго образца.

Обработка результатов

Предел прочности (σ_w) образца с влажностью W в момент испытания вычисляют с точностью до 0,01 МПа по формуле

$$\sigma_w = \frac{P_{\text{макс}}}{a \cdot b},$$

где $P_{\text{макс}}$ - максимальная нагрузка, Н;

a, b - размеры поперечного сечения рабочей части образца, м.

Предел прочности образца с влажностью, отличающейся от 12 % больше чем на ± 1 % в пределах от 8 до 20 %, пересчитывают к влажности 12 % с точностью до 0,01 МПа по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_w [1 + \alpha(W - 12)],$$

где σ_w - предел прочности образца с влажностью W в момент испытания, Па;

α - поправочный коэффициент, равный для всех пород 0,01 при радиальном растяжении и 0,025 при тангентальном растяжении.

Предел прочности образца с влажностью, равной или больше предела насыщения клеточных стенок, пересчитывают к влажности 12 % с точностью до 0,01 МПа по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_w \cdot K_{12}^{30},$$

где K_{12}^{30} - пересчетный коэффициент, равный 1,640 для хвойных пород при радиальном растяжении; 1,655 - для хвойных пород при тангентальном растяжении; 1,885 - для рассеянно-сосудистых пород при радиальном и тангентальном растяжениях; 1,160 - для кольцесосудистых пород при радиальном растяжении; 1,390 - для кольцесосудистых пород при тангентальном растяжении.

Результаты измерений и расчетов заносят в протокол испытаний.

Метод определения условного предела прочности при местном смятии поперек волокон

Аппаратура и материалы

Для определения предела прочности при испытании на местное смятие поперек волокон должны применяться следующие аппаратура и материалы.

- испытательная машина по ГОСТ 28840-90 с погрешностью измерения нагрузки не более 1 %;
- штангенциркуль по ГОСТ 166-89 с погрешностью измерения не более 0,1 мм;
- приспособление к испытательной машине со съемным пуансоном и индикатором часового типа по ГОСТ 577-68 с погрешностью измерения не более 0,01 мм (рис. 1.8);
- аппаратура и материалы для определения влажности древесины по ГОСТ 16483.7-71.

Подготовка к испытанию

Образцы изготовляют в форме прямоугольной призмы с основанием 20×20 мм и длиной вдоль волокон 60 мм.

Если годовичные слои имеют ширину более 4 мм, размеры поперечного сечения должны быть увеличены так, чтобы образец включал не менее 5 слоев.

Точность изготовления, влажность и количество образцов для каждого направления приложения нагрузки должны соответствовать ГОСТ 16483.0-89.

Проведение испытания

На середине длины образца измеряют с погрешностью не более 0,1 мм ширину образца b в тангентальном направлении при радиальном смятии или в радиальном направлении при тангентальном смятии.

Образец помещают в машину тангентальной или радиальной поверхностью кверху и нагружают через пуансон в соответствии с рис. 1.8.

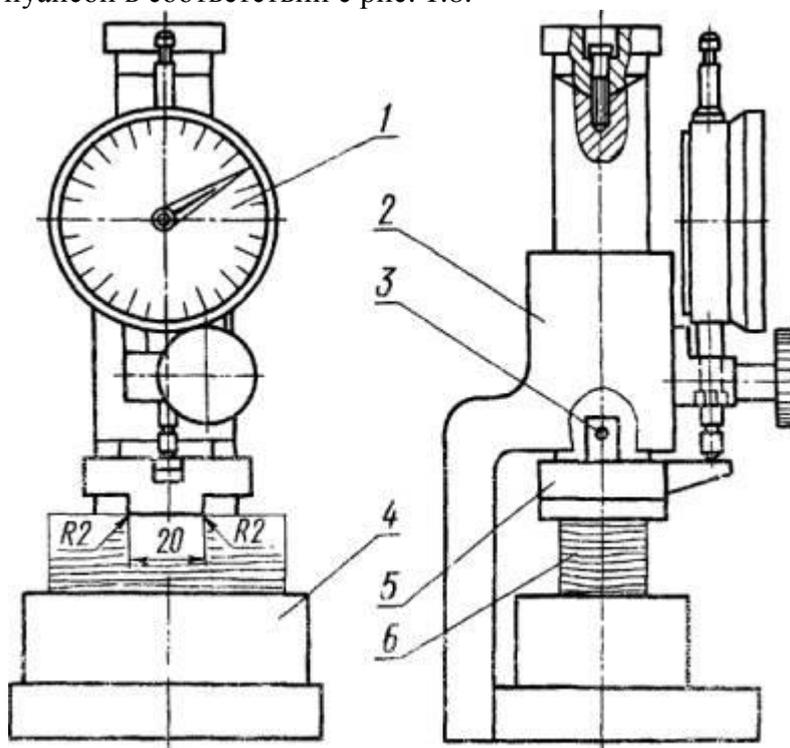


Рис. 1.8

1 - индикатор; 2 - корпус; 3 - шток; 4 - подставка; 5 - съемный пуансон; 6 - образец

Постоянная скорость нагружения или постоянная скорость перемещения нагружающей головки машины должна быть такой, чтобы условный предел прочности был достигнут через $(1,5 \pm 0,5)$ мин после начала нагружения.

При использовании машины с электромеханическим приводом допускается проводить испытания с равномерной скоростью нагружения (1000 ± 200) Н/мин при условии достижения в указанный интервал времени нагрузки, соответствующей условному пределу прочности образца при местном смятии поперек волокон.

Через каждые 200 Н для мягких пород и через 400 Н для твердых пород измеряют с погрешностью не более 0,01 мм деформацию образца. Испытание продолжают до превышения условного предела прочности, что характеризуется резким увеличением деформации.

После испытаний определяют влажность образцов в соответствии с ГОСТ 16483.7-71. В качестве пробы на влажность берут среднюю часть образца длиной 30 мм с отпечатком пуансона. Для определения средней влажности партии образцов допускается отбирать каждый пятый образец, но не менее 3.

Подсчет результатов испытаний

Для определения нагрузки P по результатам измерений вычерчивают диаграмму смятия поперек волокон, подобную изображенной на рис. 1.9. За нагрузку P принимают ординату точки перехода прямолинейного или близкого к прямолинейному участка диаграммы в явно криволинейный. Масштаб диаграммы по оси ординат должен быть не менее 50 Н/мм, чтобы обеспечить определение нагрузки P с погрешностью не более 50 Н.

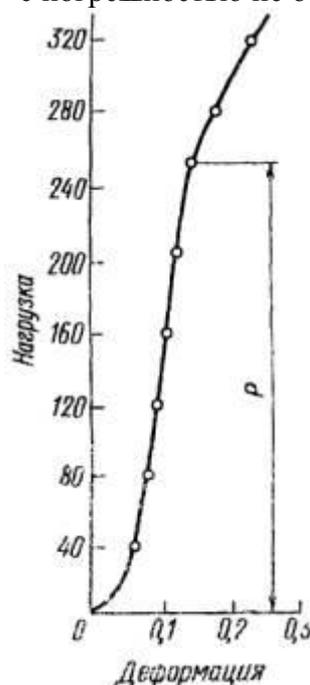


Рис. 1.9

Условный предел прочности в тангентальном ($\sigma^t W_y$) или радиальном ($\sigma^r W_y$) направлениях в МПа при влажности в момент испытания вычисляют по формулам

$$\sigma^t W_y = \frac{P}{18a} \quad \text{или} \quad \sigma^r W_y = \frac{P}{18a},$$

где P - нагрузка, соответствующая при местном смятии поперек волокон условному пределу прочности в тангентальном или радиальном направлениях, Н;

a - ширина образца, мм;

18 - средняя ширина опорной поверхности пуансона, мм.

Результат вычисляют с округлением до 0,1 МПа.

Условный предел прочности образцов с влажностью от 11 до 13 % пересчитывают на влажность 12 % с округлением до 0,1 МПа по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_w [1 + \alpha(W - 12)],$$

где α - поправочный коэффициент на влажность, равный 0,035 для всех пород;

W - влажность образца, %.

Условный предел прочности образцов с влажностью, равной или больше предела гигроскопичности, пересчитывают на влажность 12 % с округлением до 0,1 МПа по формуле

$$\sigma_{12} = \sigma_W \cdot K,$$

где K - коэффициент пересчета, равный 1,67 - для лиственных пород при обоих направлениях смятия и хвойных пород при радиальном смятии и 2,46 - для хвойных пород при тангентальном смятии.

Результаты измерений и расчетов записывают в протокол испытаний.

Методы определения предела прочности при скалывании вдоль волокон

Аппаратура

- машина испытательная по ГОСТ 7855-84 с погрешностью измерения нагрузки не более 1 %;
- приспособление к испытательной машине (см. рис. 1.10);
- штангенциркуль по ГОСТ 166-80 с погрешностью измерения не более 0,1 мм;
- аппаратура для определения влажности - по ГОСТ 16483.7-71.

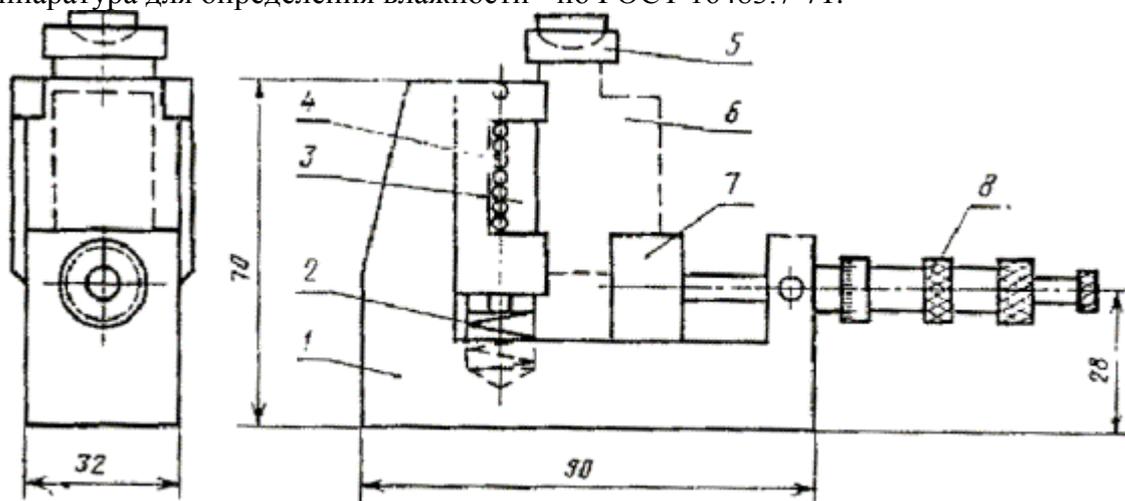


Рис. 1.10

- 1 - корпус; 2 - пружина; 3 - подвижная планка; 4 - ролики; 5 - нажимная призма с шаровой опорой; 6 - образец; 7 - подвижная опора; 8 - устройство для прижима подвижной опоры

Подготовка к испытанию

Испытание на скалывание проводят по тангентальной и радиальной плоскостям. Форма и размеры образцов должны соответствовать рис. 1.11.

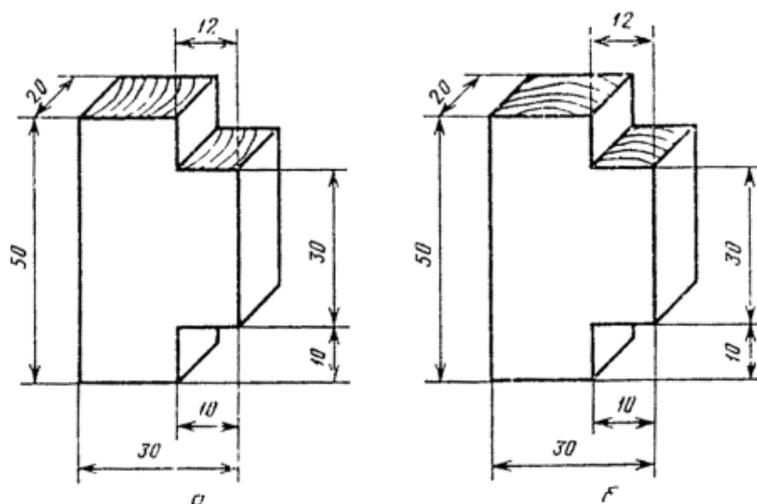


Рис. 1.11

- а - скалывание по тангентальной плоскости; б - скалывание по радиальной плоскости

Точность изготовления, влажность и количество образцов должны соответствовать ГОСТ 16483.0-78.

Проведение испытания

Толщину образца b и длину скалывания l измеряют штангенциркулем по ожидаемой плоскости скалывания с погрешностью не более 0,1 мм.

Образец помещают в приспособление для испытания на скалывание (рис. 1.10). Подвижную опору 7 подводят до соприкосновения с образцом. Нагрузку на образец передают через нажимную призму с шаровой опорой 5. Образец нагружают равномерно с постоянной скоростью нагружения или постоянной скоростью перемещения нагружающей головки машины. Скорость должна быть такой, чтобы образец разрушился через $(1,0 \pm 0,5)$ мин с момента нагружения. При использовании машины с электромеханическим приводом допускается проводить нагружение образца равномерно со скоростью (4000 ± 1000) Н/мин или проводить испытания при скорости перемещения нагружающей головки испытательной машины 4 мм/мин, при условии достижения предела прочности при скалывании вдоль волокон в указанный интервал времени.

Максимальную нагрузку P измеряют с погрешностью не более 10 %

После испытания определяют влажность образцов в соответствии с ГОСТ 16483.7-71. Пробой для определения влажности является большая часть разрушенного образца.

Минимальное количество испытываемых на влажность образцов должно соответствовать ГОСТ 16483.0-78.

Обработка результатов

Предел прочности древесины при кондиционировании образцов (t_w) в МПа вычисляют по формуле

$$\tau_w = \frac{P_{\max}}{b \times l},$$

где P_{\max} - максимальная нагрузка, Н;

b - толщина образца, мм;

l - длина скалывания, мм.

Вычисление производят с округлением до 0,1 МПа.

Предел прочности (t_w) в МПа пересчитывают на влажность 12 % по формулам:

для образцов с влажностью меньше предела гигроскопичности

$$\tau_{12} = \tau_w [1 + \alpha(W - 12)],$$

где α - поправочный коэффициент на влажность, равный 0,03 для всех пород;

W - влажность образца в момент испытания, %;

для образцов с влажностью, равной или больше предела гигроскопичности

$$\tau_{12} = \frac{\tau_w}{K_{12}^{30}}$$

где K_{12}^{30} - коэффициент пересчета при влажности 30 %, равный 0,730 - для акации, вяза и дуба; 0,535 - для березы и ореха; 0,610 - для бука и груши, сосны кедровой и обыкновенной, ели и лиственницы; 0,570 - для граба, ивы, осины и тополя; 0,650 - для клена, липы, ольхи, пихты и ясеня.

Вычисление производят с округлением до 0,1 МПа.

Результаты испытаний и расчетов заносят в протокол испытаний.

Метод определения предела прочности при скалывании вдоль волокон некондиционированных образцов

Точность изготовления и количество образцов должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0-78.

Образцы должны находиться до испытания в условиях, исключающих изменение их начальной влажности. Для определения предела прочности без определения влажности допускается увлажнять образцы до влажности более 30% в воде при температуре 15-25°C в течение:

- не менее 8 ч - образцы из древесины ели, сосны кедровой, заболони сосны обыкновенной, березы и других рассеянно-сосудистых пород;

- не менее 24 ч - образцы из древесины лиственницы, ядра сосны, дуба и других кольцесосудистых пород.

После испытания определяют влажность каждого образца с погрешностью не более 1 % по ГОСТ 16483.7-71. Пробой для определения влажности является большая часть разрушенного образца. Влажность увлажненных образцов из свежесрубленной древесины не определяют.

Обработка результатов

Предел прочности образца с влажностью в момент испытания (t_w) в МПа вычисляют по формуле

$$\tau_w = \frac{P_{\max}}{b \times l}$$

где P_{\max} - максимальная нагрузка, Н;

b - толщина образца, мм;

l - длина скалывания, мм.

Вычисление производят с округлением до 0,1 МПа.

Предел прочности пересчитывают на влажность 12% (t_{12}) в МПа по формуле

$$\tau_{12} = \frac{\tau_w}{K_{12}^w},$$

где K_{12}^w - коэффициент пересчета, определяемый по таблице при известной плотности древесины.

Метод определения предела прочности при скалывании поперек волокон

Аппаратура и материалы

- испытательная машина по ГОСТ 7855-74, с погрешностью измерения нагрузки не более 1 %;

- штангенциркуль по ГОСТ 166-80;

- приспособление к испытательной машине (рис. 1.12).

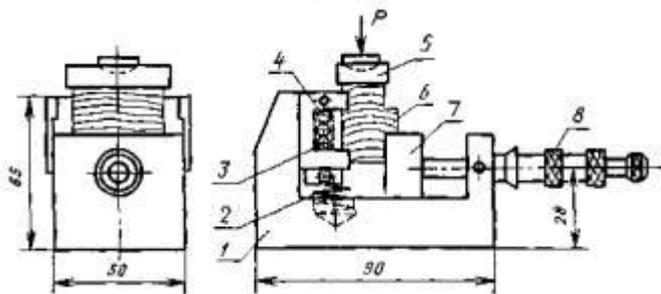


Рис. 1.12

1 - корпус; 2 - пружина; 3 - подвижная планка; 4 - ролики; 5 - нажимная призма с шаровой опорой; 6 - образец; 7 - подвижная опора; 8 - микрометрический винт для прижима подвижной опоры

Аппаратура и материалы для определения влажности древесины - по ГОСТ 16483.7-71.

Подготовка к испытанию

Форма и размеры образца должны соответствовать рис. 1.13.

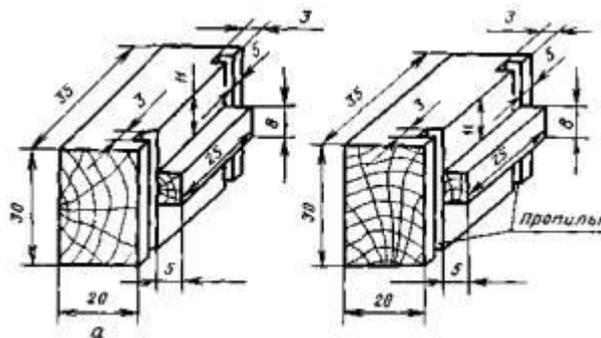


Рис. 1.13

а - скалывание по тангентальной плоскости; б - скалывание по радиальной плоскости

Точность изготовления, влажность и количество образцов для каждого направления действия нагрузки должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0-78.

При определении минимального количества образцов коэффициент вариации предела прочности при скалывании поперек волокон принимают равным 20 %.

Проведение испытания

Длину выступа образца l и высоту h измеряют с погрешностью не более 0,1 мм.

Образцы испытывают с помощью приспособления (см. рис. 1.12). Перемещением подвижной опоры 7 обеспечивают прилегание опорных граней образца к соответствующим поверхностям приспособления. Подвижная опора должна прижиматься к образцу с силой, равной 5 - 9 Н (до третьего щелчка трещотки микрометрического винта).

Нагрузку на образец передают через нажимную призму 5 равномерно со скоростью 2000 ± 500 Н/мин. Допускается проводить испытания при скорости перемещения нагружающей головки испытательной машины 4 мм/мин.

Испытание продолжают до разрушения образца. Максимальную нагрузку P_{\max} определяют с точностью до цены деления шкалы силоизмерителя.

После испытания определяют влажность образцов в соответствии с требованиями ГОСТ 16483.7-71. Пробой для определения влажности является большей частью разрушенного образца. Для определения средней влажности испытанных образцов допускается отбирать каждый четвертый образец, но не меньше трех.

Обработка результатов

Предел прочности τ_W образца с влажностью W в момент испытания вычисляют с точностью до 0,1 МПа по формуле

$$\tau_W = \frac{P_{\max}}{h \cdot l},$$

где P_{\max} - максимальная нагрузка, Н;

h - высота выступа, мм;

l - длина выступа, мм.

Предел прочности τ_W образца с нормализованной влажностью пересчитывают к влажности 12% с точностью до 0,1 МПа по формуле

$$\tau_{12} = \tau_W [1 + \alpha(W - 12)],$$

где τ_W - предел прочности образца с влажностью W в момент испытания, МПа;

α - поправочный коэффициент, равный 0,03;

W - влажность образца в момент испытания, %.

Предел прочности τ_W образца с влажностью, равной или больше предела насыщения клеточных стенок, пересчитывают к влажности 12 % с точностью до 0,1 МПа по формуле

$$\tau_{12} = \tau_W \cdot K_{12},$$

где τ_W - предел прочности образца с влажностью W в момент испытания, МПа;

K_{12} - пересчетный коэффициент при влажности 30%, равный: 1,39 - для акации, вяза и дуба; 1,88 - для березы и ореха; 1,65 - для бука и груши, сосны кедровой и обыкновенной, ели и лиственницы; 1,76 - для граба, ивы, осины и тополя и 1,53 - для клена, липы, ольхи, пихты и ясеня.

Результаты измерений и расчетов заносят в протокол испытаний.

Метод определения статической твердости

Отбор образцов

Изготовление, влажность, количество и метод отбора образцов по ГОСТ 16483.0.

Образцы должны иметь форму прямоугольной призмы сечением 50×50 мм и длиной вдоль волокон не менее 50 мм.

Аппаратура

- испытательная машина по ГОСТ 28840, с наибольшей предельной нагрузкой 50 кН (5 тс);
- приспособление, состоящее из корпуса, пуансона с наконечником в виде полусферы радиусом (5,64±0,01) мм и индикатором по ГОСТ 9696, с погрешностью измерения не более 0,01 мм (рис. 1.14).

Аппаратура для определения влажности древесины по ГОСТ 16483.7

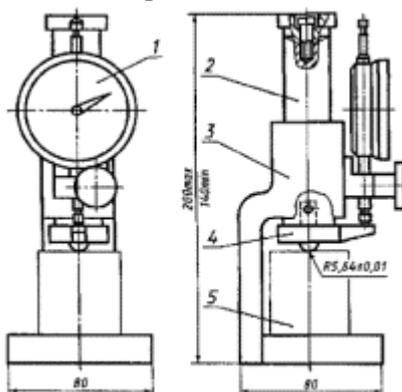


Рис. 1.14

1 - индикатор; 2 - шток; 3 - корпус; 4 - съемный пуансон; 5 – образец

Проведение испытания

Статическую твердость определяют на поверхностях тангентального, радиального и поперечного разрезов древесины.

Образец помещают в приспособление, как показано на чертеже. На пересечении диагоналей по грани образца вдавливают пуансон на глубину 5,64 мм, а в случае раскалывания образцов - на глубину 2,82 мм. Постоянная скорость нагружения или перемещения нагружающей головки машины должна быть такой, чтобы необходимая глубина вдавливания пуансона в образец была достигнута не менее чем через 1 мин и не более чем через 2 мин после начала нагружения. При использовании машины с электромеханическим приводом допускается вдавливать пуансон с постоянной скоростью от 3 до 6 мм/мин. При достижении указанной глубины вдавливания пуансона в образец определяют нагрузку F с погрешностью не более 1 %.

После испытания определяют влажность образцов по ГОСТ 16483.7. В качестве пробы на влажность берут части образца массой около 10 г, имеющие отпечатки. Минимальное количество испытываемых на влажность образцов должно соответствовать ГОСТ 16483.0.

Обработка результатов

Статическую твердость (H'_W) образца при влажности (W) в момент испытания при заглублении 5,64 мм вычисляют в Н/мм² по формуле

$$H'_W = \frac{F}{\pi r^2},$$

где F - нагрузка при вдавливании пуансона в образец, Н;

r - радиус полусферы пуансона, мм.

При радиусе полусферы 5,64 мм выражение πr^2 равно 100 мм².

Статическую твердость (H''_W) каждого образца при влажности (W) в момент испытания при заглублении 2,82 мм вычисляют в Н/мм² по формуле

$$H''_W = \frac{4F}{3\pi r^2}.$$

Результаты вычисляют с точностью до 0,1 Н/мм².

При необходимости статическую твердость (H'_W) приводят к влажности 12 % с точностью до 0,1 Н/мм² по формуле, справедливой для влажности (12±3) %

$$H_{12} = H'_W [1 + a(W - 12)],$$

где a - поправочный коэффициент на влажность, равный для всех пород 0,03;

W - влажность древесины в момент испытания, %;

при влажности образца, равной или больше предела гигроскопичности

$$H_{12} = H'_W \cdot K_{30},$$

где K_{30} - пересчетный коэффициент при влажности 30 %, равный 2,13 - для хвойных пород; 1,68 - для лиственных пород.

Статистические величины статической твердости испытанных образцов вычисляют с точностью до 0,1 Н/мм².

Результаты испытаний и расчетов заносят в протокол

Форма отчетности:

Формой отчетности по лабораторной работе является Отчет, который должен содержать цель работы, оборудование и материалы, порядок выполнения, расчеты, результаты, выводы.

Задания для самостоятельной работы:

1. Произвести расчет плотности древесины;
2. Произвести расчет влажности древесины;
3. Произвести расчет водопоглощения древесины;
4. Произвести расчет влагопоглощения древесины;
5. Произвести расчет разбухания древесины;
6. Произвести расчет прочности древесины при статическом изгибе;
7. Произвести расчет прочности древесины при сжатии вдоль волокон;
8. Произвести расчет прочности древесины при растяжении вдоль волокон;
9. Произвести расчет прочности древесины при растяжении поперек волокон;
10. Произвести расчет прочности древесины при местном смятии поперек волокон;
11. Произвести расчет прочности древесины при скалывании вдоль волокон;
12. Произвести расчет прочности древесины при скалывании поперек волокон;
13. Произвести расчет статической твердости древесины.

Основная литература

1. Плотникова, Г. П. Современные методы склеивания и облицовывания древесины и древесных материалов : учебно-методическое пособие / Г. П. Плотникова, Н. П. Плотников. - Братск : БрГУ, 2015. - 127 с.

Дополнительная литература

1. Клесов, А. Древесно-полимерные композиты : учебное пособие / А. Клесов; пер. с англ. - Санкт-Петербург : НОТ, 2010. - 736 с.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Методика определения плотности древесины
2. Методика определения влажности древесины
3. Методика определения водопоглощения древесины
4. Методика определения влагопоглощения древесины
5. Методика определения разбухания древесины
6. Методика определения прочности древесины при статическом изгибе
7. Методика определения прочности древесины при сжатии вдоль волокон
8. Методика определения прочности древесины при растяжении вдоль волокон
9. Методика определения прочности древесины при растяжении поперек волокон

10. Методика определения прочности древесины при местном смятии поперек волокон
11. Методика определения прочности древесины при скалывании вдоль волокон
12. Методика определения прочности древесины при скалывании поперек волокон
13. Методика определения статической твердости древесины.

Лабораторная работа №2 Изучение реологических характеристик матриц (смол) древесно-полимерных материалов

Цель работы: исследование реологических характеристик смол

Задание:

1. Определить поверхностное натяжение смолы;
2. Определить краевой угол смачивания смолы.

Порядок выполнения:

В настоящее время проблема утилизации промышленных отходов различных отраслей промышленности является наиболее важной с точки зрения безопасности и успешности будущих поколений. Значительную долю во всем объеме отходов составляют полимерные материалы, которые применяются практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Последнее время находят широкое распространение полимерные композиционные материалы на основе отходов термопластов (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и др.) с применением органических отходов (опилки, отходы орехов и т.п.).

Древесно-полимерные композиционные материалы (ДПК), предназначенные для переработки методом экструзии состоят из трех основных компонентов:

- частиц измельченной древесины
- синтетических или органических термопластичных полимеров или их смеси,
- комплекса специальных химических добавок (модификаторов), улучшающих технологические и другие свойства композиции и получаемой продукции, часто называемых также аддитивами.

От традиционных древесно-наполненных пластмасс (ДНП) композитные материалы отличаются высоким (более 50 процентов) содержанием древесины по массе в составе общей композиции и соответствующим ее влиянием на свойства готового продукта. В ДНП древесного наполнителя не много и свойства такой пластмассы определяются, в основном, свойствами полимера. А когда древесины становится больше, то свойства композита определяются уже:

- свойствами матрицы,
- свойствами частиц древесины,
- характером связей между древесными частицами и матрицей,
- структурой полученного композита.

Содержание древесины в составе древесно-полимерного композита на основе термопластичных смол может меняться в широких пределах. Большинство американских производителей работают пока с составами, содержащими 50 - 70 % древесины. Европейские разработчики технологий экструзии ДПКТ стремятся получать композиции, содержащие более высокое наполнение древесиной - до 80% и более.

Древесина подвергается измельчению на специальных мельничных установках различного типа и превращается в древесную муку или в древесное волокно. В настоящее время наиболее широко для изготовления ДПК используется древесная мука. Производство древесной муки давно освоено отечественной промышленностью. Она используется как наполнитель пластмасс, сырье для взрывчатых веществ, для микробиопрома и т.д.). Наряду со специально измельченной древесиной в состав ДПКТ могут входить некрупные опилки и шлифовальная пыль.

Перспективным является использование в ДПКТ и древесных волокон по типу применяемых в производстве ДВП, МДФ и бумаги. Древесные волокна получают методом

дефибрации, т.е. расщепления древесины на волокна. В некоторых случаях используют готовое волокно из картонных и бумажных отходов (макулатуры). Например, у китайской компании имеется опыт промышленной утилизации в производстве ДПКТ бумажных молочных пакетов, содержащих одновременно полиэтилен, бумагу и даже алюминиевую фольгу.

Финскими специалистами проверена возможность использования в качестве сырья для изготовления компаунда стандартных древесных топливных гранул (на экструдере типа Copex). Гранулы проще перевозить и хранить, чем муку.

Древесная мука (*англ. wood flour, wood meal, нем holzmehl*) - изготавливается преимущественно из мягких, не смолистых, пород древесины, например сосны. Вовсе не исключается и применение твердых лиственных пород, только их несколько сложнее измельчать. В нашей стране мука выпускается по ГОСТ 16361-87 "Мука древесная. Технические условия".

За рубежом с успехом изготавливается древесная мука для использования в термопластичных ДПК из оболочек зерен растений (рисовой шелухи, ореховой скорлупы). Американское предприятия Heartland BioComposites LLC недавно освоило применение в качестве сырья пшеничной соломы.

В большинстве случаев размер древесных частиц в композите находится в пределах от 500 до 50 мкм. Частицы древесной муки могут принимать самые разнообразные формы. Отношение длин частиц муки к их ширинам находится в пределах от 1:1 до 4:1.

В мельничных установках в ходе размола выделение нужной фракции муки осуществляется при помощи системы сит или центробежными методами. За рубежом принято обозначать фракцию муки при помощи числа Mesh. По российскому стандарту подразделение древесной муки осуществляется по нескольким маркам.

У древесного волокна (*wood fiber*) длина зависит от породы древесины: у лиственных пород 1 - 1,5 мм, у хвойных 3 - 3,5 мм. Отношение длины к толщине древесного волокна составляет от 1 : 10 до 1 : 20.

Древесина традиционно используется в механической обработке металлов в качестве шлифующего и полирующего материала, так как обладает заметными абразивными свойствами. Эти свойства сохраняются и у древесной муки. Однако, абразивность древесины ниже, чем у стекловолокна и некоторых др. минеральных наполнителей, используемых в производстве наполненных пластмасс и композитов. Поэтому она считается относительно "мягким" наполнителем.

Насыпная плотность древесной муки и волокна может колебаться в пределах 100 - 300 кг/м³. Влажность муки в поставке желательно иметь не более 8 %. В готовом композите влажность древесных частиц должна быть, как правило, менее 1 %. Чем меньше влаги в структуре материала, тем более он устойчив ко внешним воздействиям.

Существуют различные и иногда противоречивые мнения, относительно применения различных пород древесины и размеров частиц.

Отметим очевидные вещи:

- в исследованиях изучено влияние размеров частиц на механические свойства композитов, однако оно не очень велико;
- слишком мелкие (пыль) и слишком крупные частицы ухудшают прочность композита, однако это не всегда критично для готового изделия;
- крупные частицы снижают производительность подготовительного оборудования в силу их малой насыпной плотности;
- при плотности композита, приближающейся к 1,4 г/куб.см, т.е. к истинной плотности древесины, порода древесины уже не имеет принципиального значения.

Композит, изготовленный из крупных частиц будет иметь более зернистую поверхность, подобную поверхности древесно-стружечной плиты и это может требовать шлифования, применения утолщенной облицовки и (или) отделки поверхности изделий. Например, из опыта мебельной промышленности, зернистость профилей, изготовленных фрезерованием из древесно-стружечной плиты не всегда удается скрыть при облицовывании дорогими декоративными пленками на основе пропитанных смолами бумаг общей массой до 130 г на 1

кв метр. А для облицовывания профилей из МДФ, обладающей мелкой равномерной структурой, могут успешно применяться более дешевые декоративные пленки массой менее 80 г на 1 кв.м. Кроме того, крупные частицы древесины, особенно находящиеся вблизи поверхности изделия более подвержены воздействию влаги и повреждению под воздействием неблагоприятных факторов внешней среды.

Очень мелкие пылевидные частицы (менее 50 мкм) имеют большую удельную поверхность и в силу этого требуют использования большего количества смолы для образования полноценной полимерной матрицы.

Примечание. В настоящее время проводятся исследования по использованию в композитных материалах микроцеллюлозы. Но это скорее будет уже другой класс материалов, т.н. нанокompозиты.

Окончательное превращение рабочей смеси в композитный материал происходит постепенно по зонам экструдера и в фильере. Полимер должен охватить всю поверхность частицы древесной частицы, внедриться в ее поры и тем самым обеспечить плотное молекулярное взаимодействие между древесиной и полимером. Это существенно отличает процесс экструзии ДПК от процесса экструзии обычных пластмасс, т.к. древесина плохо смачивается расплавом полимера. Интенсифицировать процесс смачивания за счет повышения температуры в экструдере сложно вследствие опасности тепловой деструкции древесины, полимера и возгорания смеси (при температуре более 200 град. С).

Поэтому, с точки зрения качества получаемой продукции и производительности процесса - очень важен технологический уровень применяемого оборудования и состав рецептуры смеси (качество базовой смолы, вид и количество вводимых в рецептуру добавок - модификаторов).

Примечания:

1. Технологическими и физико-механическими свойствами близкими к древесно-полимерным композитам являются композиционные материалы, получаемые на основе и других растительных волокон, например : пенька (Hemp), лен (Flax), сизаль (Sisal), кенаф (Kenaf) и др. волокнистых растений.

Растительные волокна могут вводиться в состав ДПК и одновременно с древесными волокнами. Применение недревесных волокон растительного происхождения особенно активно разрабатывается сейчас в странах Юго-Восточной Азии, в частности в Китае.

2. При внешней простоте идеи производства ДПК, сама конструкция вещества древесно-полимерного композита имеет очень сложную структуру. Не менее сложны для описания и химические, физические и механические процессы технологии производства экструзионных ДПК. Эти сложности определяются сложностью и неоднородностью самой древесины.

С большим или меньшим успехом, в производстве ДПК могут использоваться любые термопластичные полимеры, однако на практике сейчас используются, в основном, четыре вида термопластичных смол: полиэтилен (PE), полипропилен (PP), поливинилхлорид (PVC) и, в меньшем количестве, полистирол (PS). На первом месте по применяемости находится полиэтилен (высокой и низкой плотностей), затем следует ПВХ и полипропилен. Однако, в Европе наиболее перспективным считают полипропилен. В частности, немецкая фирма Advanced Extruder Technologies AG (изготовитель оборудования для экструзии ДПК) указывает на следующие оптимальные соотношения наполнение композита древесиной для различных типов базовых смол:

- на основе ПВХ - 60 %;
- на основе полиэтилена - 70 %;
- на основе полипропилен - 80 % и более.

В производстве древесно-полимерных композитов применяются следующие виды добавок - модификаторов: связующие агенты, смазочные материалы, антимикробные добавки, антиокислители, вспенивающие агенты, пигменты, огнезащитные агенты, противоударные модификаторы, светостабилизаторы, температурные стабилизаторы и др.

Важным направлением в области разработок современных рецептур экструзионных ДПК, являются поиски в области использования в их составе природных, т.е. биологических полимеров. Успешным достижением в этой сфере стало использование крахмалистых веществ, например - кукурузной муки (материалы типа Fasal - Fasalex). Активно проводятся

исследования по применению лигнина (отходы целлюлозного производства), отходов кожевенной и мясомолочной промышленности и т.д. Есть сведения об исследованиях российских специалистов о возможности применения хвойной смолы - живицы в качестве одного из компонентов экструзионных ДПК.

Определение поверхностного натяжения смолы.

Поверхностное натяжение – это сила, действующая по касательной к поверхности жидкости и стремящаяся сократить поверхность жидкости до минимальных размеров – сферы (капли).

Поверхностное натяжение во многом определяет такие важные технологические свойства смол как способность к распылению и смачиванию подложки, скорость слияния нанесенных капель жидкости, их растекание на поверхности. Работа, затрачиваемая на создание новой поверхности при диспергировании (распылении) смол и высвобождаемая при слиянии дисперсных частиц (склеивании), пропорциональна их поверхностному натяжению.

Поверхностное натяжение смол определяют общепринятыми для текучих жидкостей методами, например по отрыву капли, поднятию жидкости в капилляре, продавливанию воздушного пузырька, по отрыву кольца.

В данной работе определение поверхностного натяжения смолы осуществляется по методу отрыва кольца.

Аппаратура и материалы

1. Торсионные весы
2. Штатив
3. Кольцо
4. Стакан
5. Смола .

Проведение испытания

Для проведения испытаний необходимо изготовить из тонкой проволоки кольцо диаметром 3-4 мм. Кольцо (3) подвешивается к торсионным весам (1). После чего весы необходимо уравновесить, для чего используют специальные грузики. После того как стрелка весов установлена на нулевую отметку можно непосредственно приступить к определению поверхностного натяжения смолы.

Емкость со смолой (2) устанавливают так, чтобы кольцо смолы. По шкале деления определяют поверхностное натяжение данного материала.

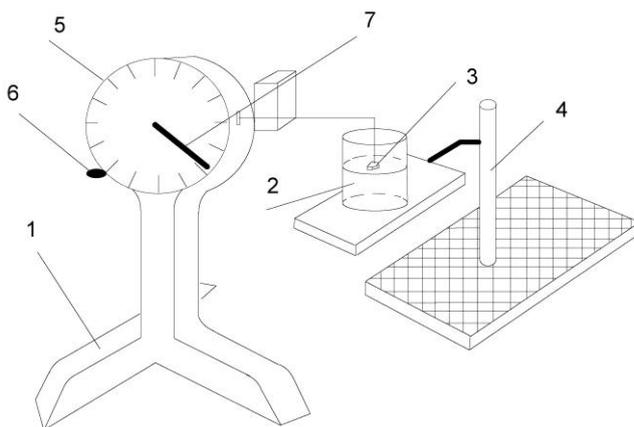


Рис. 2.1. Установка для определения поверхностного натяжения

Первоначально следует определить исходное поверхностное натяжение воды при температуре 20 °С. После этого производится определение поверхностного натяжения смолы и затем непосредственно исследование влияния количества вводимой воды и поверхностно-активного вещества на поверхностное натяжение испытываемой матрицы.

Для полученных значений поверхностного натяжения испытываемой матрицы следует сделать пересчет по формуле:

$$x = \frac{72,7 \cdot \sigma_{\text{ЛКМ}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ мДж/м}^2$$

где: 72,7 – поверхностное натяжение воды, мДж/м²;

$\sigma_{\text{ЛКМ}}$ – поверхностное натяжение испытуемой матрицы (смолы), мДж/м²;

$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ – поверхностное натяжение воды, полученное в ходе эксперимента, мДж/м².

Определение краевого угла смачивания смол

Формирование клевого шва предусматривает адгезионное закрепление смолы на поверхности древесины. Под адгезией жидкости подразумевают взаимодействие жидкой и твердой фаз на границе их раздела.

Адгезия и смачивание – это две стороны одного и того же явления, возникающего при контакте жидкости с твердым телом. Смачивание является следствием адгезии и происходит на границе трех фаз: твердой, жидкой и газообразной.

Жидкость тем лучше смачивает твердое тело, чем меньше значение краевого угла смачивания.

Краевой угол смачивания служит объективным критерием при оценке смачивания тех или иных подложек конкретной смолой, а косинус краевого угла смачивания позволяет количественно оценить качество распыления смолы. В этой связи целью данной лабораторной работы является приобретение практических навыков измерения краевого угла смачивания и изучения факторов, влияющих на смачивающую способность определяемой матрицы.

Каждая жидкость, помещенная на идеально гладкую однородную твердую поверхность, расположенную горизонтально, принимает форму тел вращения. Угол между касательной к поверхности жидкости и смоченной поверхностью твердого тела называется краевым углом.

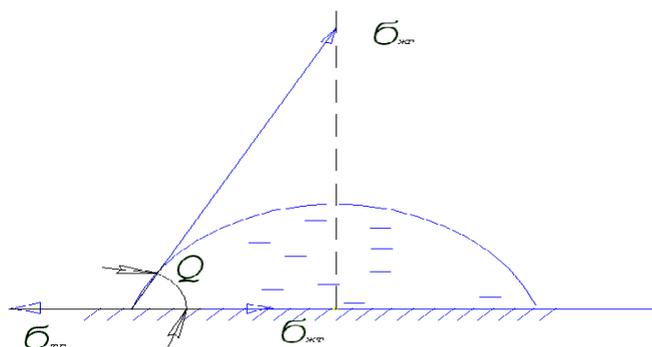


Рис. 2.2. Схема действия сил равновесного натяжения на каплю жидкости на поверхности твердого тела

Различают равновесные и неравновесные углы смачивания. Равновесный угол зависит только от поверхностных натяжений на границе раздела фаз, участвующих в смачивании, и поэтому для каждой системы при данных внешних условиях равновесный краевой угол имеет одно определенное значение.

Краевые углы, изменяющиеся в процессе растекания жидкости по поверхности твердого тела, называются динамическими. Для них характерно то, что их изменения происходят при перемещении линии (периметра) смачивания.

В зависимости от значений краевого угла различают три случая:

1. Несмачивание (плохое смачивание) – краевой угол тупой;

$180^\circ > Q > 90^\circ$ (например, вода на парафине)

2. Смачивание (ограниченное смачивание) – краевой угол острый;

$90^\circ > Q > 0^\circ$ (например, вода на стекле)

3. Полное смачивание. Равновесный угол не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку.

Зависимость равновесного угла Q от поверхностного натяжения на границе раздела фаз, участвующих в смачивании, описывается уравнением Юнга.

$$\cos Q = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{жг}}}{\sigma_{\text{жг}}}$$

где: $\sigma_{\text{тг}}$; $\sigma_{\text{жг}}$; $\sigma_{\text{жг}}$ - поверхностные натяжения на границе раздела фаз.

Но поверхность реальных твердых тел, к которым относятся и древесина, не соответствует той модели, что использована при выводе уравнения Юнга.

Разнообразные шероховатости, поры, неоднородности химической природы, следы механической обработки, трещины оказывают сильное влияние на смачивание. Прежде всего изменяется значение краевого угла. Более того, при смачивании одной и той же поверхности при одинаковых значениях параметров окружающей среды (давление, температура) статистические краевые углы, могут иметь различные значения в зависимости от условий их формирования. Это обусловлено наличием на поверхности различных препятствий, затрудняющих растекание жидкости.

Существенное влияние на смачивание древесины оказывает макрорельеф поверхности, определяемый природой материала и условиями обработки поверхности. Так, при механической обработке древесины наблюдается вскрытие полости сосудов, перерезанные сосуды, трахеиды и волокна либриформа, а также риски и трещины, образовавшиеся при резании древесины.

Шероховатость древесины характеризуется ее микрорельефом, который обычно представляет собой сложное физическое чередование выступов и впадин. Для характеристики микрорельефа обычно используют коэффициент шероховатости K – отношение фактической площади (с учетом выступов и впадин) к проекции на горизонтальную плоскость.

Неровности шероховатой поверхности приводят их к увеличению площади фактического контакта жидкости с твердым телом по сравнению с гладкой поверхностью в K раз, что в свою очередь приводит к пропорциональному увеличению поверхностного натяжения.

Уравнение Венцеля-Дерягина позволяет рассмотреть краевой угол применительно к капле на шероховатой поверхности в состоянии равновесия:

$$\cos Q^{\text{ш}} = K \cos Q_0$$

где: Q_0 и $Q^{\text{ш}}$ - краевые углы на гладкой и шероховатой поверхности.

Уравнение показывает, что при отсутствии смачивания ($Q_0 > 90^\circ$) увеличение шероховатости приводит к увеличению краевого угла. Если жидкость смачивает данный материал ($90^\circ > Q_0 > 0^\circ$), увеличение коэффициента шероховатости вызывает уменьшение краевого угла. При достаточно большом коэффициенте шероховатости $K=1/\cos Q_0$ и $Q_0 < 90^\circ$ выполняется термодинамическое условие полного смачивания.

Проведение испытаний

Определение краевого угла смачивания осуществляется по методу лежащей капли.

После изучения теоретической части, преподаватель выдает задание для выполнения экспериментальной части работы.

Первоначально следует установить предметный столик 3 при помощи плиты 4 и горизонтальный микроскоп 5 строго по уровню (рис. 2.3).

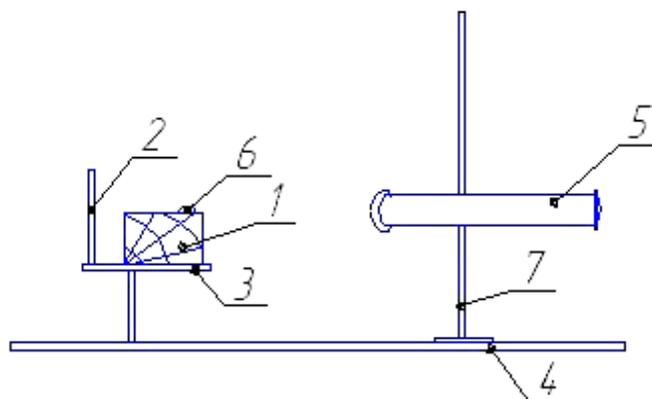


Рис. 2.3.

- 1 – образец; 2 – экран; 3 – предметный столик; 4 – плита;
5 – горизонтальный микроскоп МПБ-2; 6 – капля лакокрасочного материала; 7 – штатив.

После чего устанавливают шкалу прибора в положение, удобное для отсчета, настраивают резкость шкалы и горизонтальный микроскоп так, чтобы виден был край образца. Затем на образец с помощью пипетки нанести каплю смолы 6. После достижения каплей равновесного состояния определяют высоту и диаметр капли с помощью микроскопа, имеющего определенную степень увеличения.

Краевой угол смачивания Q определяют через тангенс угла Q , который рассчитывают по формуле:

$$\operatorname{tg} Q = \frac{4 \cdot d \cdot h}{d^2 - 4 \cdot h^2}$$

где: d – диаметр капли, мм;
 h – высота капли, мм.

Необходимо сделать не менее 10 замеров для получения достоверного результата.

После того, как непосредственно будут проведены исследования влияния различных факторов на величину краевого угла смачивания, необходимо по экспериментальным данным построить графики зависимости краевого угла смачивания от определенного фактора.

Результаты испытаний оформляются в виде таблицы:

Таблица 2.1.

Результаты испытаний

Наименование переменного фактора	Диаметр капли, мм				Высота капли, мм				tg Q	Q
	d ₁	d ₂	d ₃	d _{ср}	h ₁	h ₂	h ₃	h _{ср}		

Форма отчетности:

Формой отчетности по лабораторной работе является Отчет, который должен содержать цель работы, оборудование и материалы, порядок выполнения, расчеты, результаты, выводы.

Задания для самостоятельной работы:

1. Произвести расчет поверхностного натяжения смолы
2. Произвести расчет краевого угла смачивания смолы

Основная литература

1. Волынский, В. Н. Технология древесных плит и композиционных материалов : учебно-справочное пособие / В. Н. Волынский. - Санкт-Петербург : Лань, 2010. - 336 с.

Дополнительная литература

1. Клесов, А. Древесно-полимерные композиты : учебное пособие / А. Клесов; пер. с англ. - Санкт-Петербург : НОТ, 2010. - 736 с. .
2. Мельникова, Л. В. Технология композиционных материалов из древесины : учебник для студентов вузов / Л. В. Мельникова. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва : МГУЛ, 2004. - 234 с. .

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Что такое краевой угол смачивания?
2. Какие бывают краевые углы смачивания?

3. Основные случаи смачивания
 4. Как влияет качество определяемой поверхности на краевой угол смачивания?
- Смачивание шероховатых поверхностей.
5. Как влияет состояние смолы на его смачивающую способность?
 6. Что такое адгезия и смачивание?
 7. Понятие смачивания
 8. Факторы, влияющие на краевой угол смачивания
 9. Способы улучшения смачивания реальных твердых поверхностей и смачивающей способности

Лабораторная работа №3 Определение работы адгезии отделочных пленок

Цель работы: определить работу адгезии отделочных пленок

Задание:

1. Определить работу адгезии отделочных пленок

Порядок выполнения:

Определение работы адгезии отделочных пленок.

Существуют прямые и косвенные методы определения адгезионной прочности. В первом случае об адгезионной прочности судят по усилию, под действием которого в адгезионном слое возникают нормальные или касательные напряжения, вызывающие разрушение соединения, во втором - по косвенным характеристикам: скорости и интенсивности эмиссии электронов, значению разрядного потенциала, характеру и активности поверхности, образующейся в результате расслоения адгезива и субстрата, и др.

Наиболее распространены прямые методы, при которых отделение пленки от подложки производят при воздействии статической или динамической нагрузки. В зависимости от способа нарушения адгезионных связей различают неравномерный отрыв, равномерный отрыв и сдвиг. Сопротивление, которое приходится преодолевать при равномерном отрыве или сдвиге (усилие распределяется равномерно по всей поверхности образца), выражается в Па. В случае неравномерного отрыва, когда нагрузка прилагается лишь к части образца и распространяется последовательно по его поверхности, единицей адгезионной прочности служат Н/м (или кН/м).

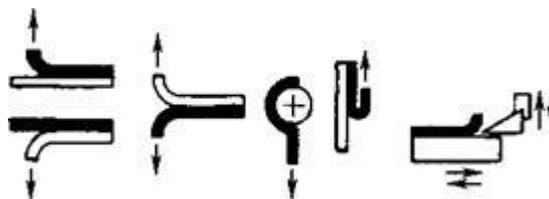


Рис. 3.1. Варианты определения адгезионной прочности покрытий методом постепенного отслаивания

Существует много разных методов определения адгезионной прочности. Широкое практическое применение, однако, получили лишь немногие из них.

Метод постепенного отслаивания. Этот метод основан на оценке усилия отслаивания (расслаивания) адгезионно связанных поверхностей. Отслаивают или пленку от подложки (если она достаточно гибкая), или подложку от пленки. В последнем случае применяют гибкие подложки: мягкую алюминиевую, отожженную стальную, медную фольгу или фольгу других металлов; толщина фольги 20-50 мкм. Отслаивание можно проводить под разными углами. Наиболее часто угол отслаивания принимают равным 180°. Если отслаиваемая пленка обладает недостаточной прочностью, то ее армируют полосками марли или стеклоткани.

Различные варианты метода отслаивания схематично представлены на рис. 3.1. Определения проводят с помощью приборов - динамометров и адгезиометров. Пригодны, в частности, разрывные машины РМИ-5, 2М-40, динамометр Поляни и др. Специально разработанные адгезиометры позволяют в широких пределах варьировать скорости и углы отслаивания покрытий и получать точные, воспроизводимые результаты.

Примеры адгезиограмм при отслаивании покрытий приведены на рис. 4.2.

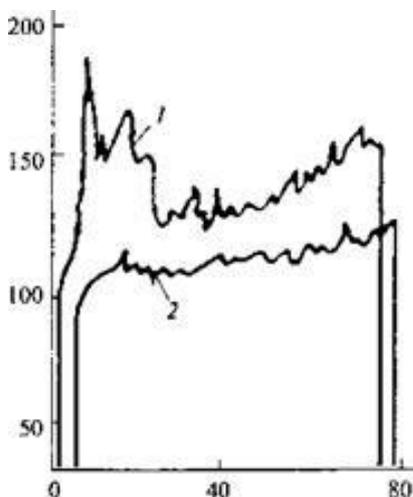


Рис. 3.2. Адгезиограммы при отслаивании эпоксидного покрытия от стальной фольги (1) и полиэтиленового покрытия от алюминиевой фольги (2) /,мм

Значения адгезионной прочности при определениях зависят от толщины покрытий (если отслаивают пленку), модуля упругости материала фольги (если отслаивают подложку), скорости и угла отслаивания α . При всех вариантах метода усилие отслаивания является суммой затрат усилий на преодоление адгезионной связи и на деформацию (изгиб) отслаиваемого материала (пленки или подложки). При изменении α работа отслаивания изменяется следующим образом:

$$W_a = W_{\text{изг}} \cdot \lg \frac{1}{\sin \alpha}$$

Скорость отслаивания часто принимают равной 6,5-7,0 мм/мин, при ее увеличении усилие отслаивания возрастает.

Разновидностью метода отслаивания является метод клина, при котором отделение пленки от подложки осуществляют на принципе механического расклинивания резцом. Метод клина положительно зарекомендовал себя при определении адгезии жестких хрупких покрытий на недеформируемых подложках. Его удобно применять, когда адгезионная прочность превышает когезионную прочность материала пленки.

Метод одновременного отрыва. В зависимости от способа приложения нагрузки этот метод имеет ряд разновидностей (рис. 3.3). Применяют нормальный отрыв при растяжении или сдвиге (грибковый метод, метод штифтов, по отрыву диска), отрыв центробежной силой (метод ультрацентрифуги), вибрацией (ультразвуковой метод), за счет инерции движущегося образца (метод пневматического ружья). Общим для них является то, что сила отрыва действует сосредоточенно и распределяется равномерно по площади адгезионного контакта. Результаты выражают отношением усилия отрыва к площади адгезированной пленки. Каждый из этих методов имеет свои особенности.

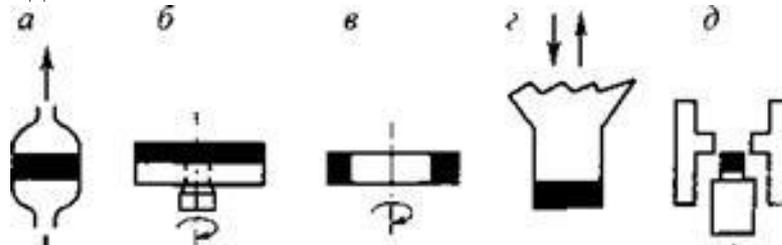


Рис. 3.3. Варианты определения адгезионной прочности покрытий методом одновременного отрыва:

А - грибковый метод; Б - метод штифтов; В - метод ультрацентрифуги; Г - ультразвуковой (или вибрационный) метод; Д-метод пневматического ружья

Определения по методу грибков (адгезиметр ОР, измерения по ГОСТ 28574, ISO 4624) удобно проводить на покрытиях из красок, не содержащих растворителей (порошковых, на жидких олигомерах и др.). Погрешность при определениях не превышает 10%. Метод штифтов дает воспроизводимые результаты в случае жестких прочных покрытий толщиной

более 100 мкм. Для менее жестких покрытий лучше подходит прибор по отрыву диска (определение по DIN 53232).

Определения адгезионной прочности на принципе воздействия центробежной силы проводят с помощью ультрацентрифуг УЦ-1 и УЦ-И с частотой вращения ротора 104-10э об/мин; метод достаточно трудоемкий. Другие разновидности метода одновременного отрыва (ультразвуковой, инерционный), применяемые за рубежом, не получили распространения в нашей стране.

Прочие методы. В исследовательской практике оправдал себя оптический метод, согласно которому адгезионную прочность оценивают по значению критических внутренних напряжений, вызывающих самоотслаивание покрытия. Ограничение метода - то, что адгезионную прочность можно измерять лишь на поверхности полированного оптического стекла - призмы.

Стандартным (ГОСТ 15140-78, DIN 53211) и распространенным при определении адгезионной прочности покрытий является метод решетчатых и параллельных надрезов. Суть метода заключается в том, что на поверхности покрытия режущим инструментом делают на расстоянии 1 или 2 мм (в зависимости от толщины пленки) надрезы в виде решетки или параллельных линий. По степени отслаивания или удержания образующихся элементов пленки судят об адгезионной прочности, которую выражают в баллах. Наилучшей адгезионной прочностью соответствует 1 балл. На этом принципе разработаны адгезиметры АД-1, АД-2, адгезиметр РН. Они обеспечивают удобство и повышенную точность измерений.

Разновидностью метода решетчатых надрезов является определение адгезионной прочности по ISO 2409. Образец с покрытием, на котором сделаны надрезы, подвергают вытяжке на прессе Эриксона (глубина вдавливания 5 мм), после чего оценивают адгезионную прочность по шестибальной шкале (в зависимости от площади отслаивания пленки). Наиболее высокий балл - 0, когда отслаивание отсутствует. Определение проводят на деформируемых образцах из металла - пластинках толщиной 0,5 мм. Метод особенно себя зарекомендовал при оценке адгезионной прочности покрытий, получаемых из порошковых красок.

При любых сочленениях двух твердых разнородных материалов обычно возникают напряжения, обусловленные различием их физических свойств и наличием адгезионного контакта. Лакокрасочные покрытия в этом отношении не представляют исключения. Возникающие в них напряжения могут быть вызваны как внешними воздействиями (нагрузка, деформация подложки), так и внутренними факторами (испарение растворителей, охлаждение и кристаллизация, протекание химических реакций и т. д.). Последний вид напряжений носит название внутренних или остаточных. Они были обстоятельно рассмотрены в работах отечественных ученых В. А. Каргина и М. И. Карякиной, С. А. Шрейнера, П. И. Зубова, А. Т. Санжаровского.

По своему происхождению внутренние напряжения бывают двух видов:

1) усадочные, возникающие вследствие усадки материала пленки при формировании или эксплуатации покрытия;

2) термические, появляющиеся при изменении температуры в результате несоответствия в значениях термических коэффициентов линейного расширения подложки и покрытия. В покрытиях, сформированных при повышенных температурах, внутренние напряжения авн нередко являются суммой усадочных и термических напряжений.

Внутренние напряжения в покрытиях - преимущественно напряжения растяжения. Они опасны тем, что снижают когезионную и адгезионную прочность, а следовательно, и долговечность покрытий. Нередко внутренние напряжения достигают настолько больших значений, что происходит самопроизвольное растрескивание или отслаивание покрытий уже в процессе их формирования. Уменьшение и исключение напряжений представляет важную задачу в технологии покрытий.

Определение адгезии методом решетчатого надреза (ГОСТ Р 54563-2011 (ИСО 2409:2007))

ГОСТ Р 54563-2011 Устанавливает метод определения адгезии (устойчивости к отслаиванию) однослойного, многослойного лакокрасочных покрытий и системы покрытий к окрашиваемой поверхности и/или между слоями при решетчатом надрезе (прямоугольная решетка). надрез должен доходить до окрашиваемой поверхности. метод предназначен для покрытий, нанесенных на твердую (например, металл), и на мягкие (например, древесина, штукатурка и пластмасса) окрашиваемые поверхности. для различных окрашиваемых поверхностей испытания проводят по разным методикам. метод не применим при толщине покрытия более 250 мкм и для текстурированных (шероховатых) покрытий. метод может быть использован по схеме: - проходит/не проходит; - как испытание (при необходимости), в ходе которого определяют адгезию по шестибальной шкале.

Метод предназначен для покрытий, нанесенных на твердую (например, металл), и на мягкие (например, древесина, штукатурка и *пластмасса*) окрашиваемые поверхности. Для различных окрашиваемых поверхностей испытания проводят по разным методикам.

Метод не применим при толщине покрытия более 250 мкм и для текстурированных (*шероховатых*) покрытий.

Аппаратура и материалы

1. Режущий инструмент

Режущая часть инструмента должна иметь определенную форму, режущие кромки должны быть хорошо заточены.

Однолезвийный режущий инструмент толщиной лезвия ($0,43 \pm 0,03$) мм и углом заточки кромки (режущая часть) $20^\circ - 30^\circ$, например, бритвенное лезвие, скальпель, специальные ножи с требуемым углом заточки кромки.

При износе кромки на 0,1 мм инструмент необходимо снова заточить или заменить в случае использования бритвенного лезвия.

Многолезвийный режущий инструмент должен иметь шесть режущих кромок, расположенных на расстоянии 1, 2 или 3 мм друг от друга.

Поперечная ширина шести режущих кромок для инструмента с расстоянием между режущими кромками 1 мм должна составлять 5 мм и 10 мм - для инструмента с расстоянием между режущими кромками в 2 мм.

При износе кромки на 0,1 мм инструмент необходимо снова заточить.

Направляющие и режущие кромки должны находиться на одинаковом расстоянии от центра.

2. Металлическая линейка.

3. Мягкая кисть

4. Прозрачная липкая лента, приклеивающаяся при надавливании

5. Ручная лупа

Лупа с 2-кратным или 3-кратным увеличением.

Проведение испытаний

Число надрезов *длиной не менее 20 мм* в каждом направлении решетчатого рисунка должно равняться шести. Расстояние между надрезами в каждом направлении должно быть одинаковым и зависит от толщины покрытия и типа (*твердости*) окрашиваемой поверхности.

Зависимость расстояния между надрезами от толщины покрытия и типа окрашиваемой поверхности:

до 60 мкм - расстояние 1 мм для твердых поверхностей (например, металл);

до 60 мкм - расстояние 2 мм для мягких поверхностей (например, древесина или *пластмасса*);

от 61 до 120 мкм - расстояние 2 мм для твердых и мягких поверхностей;

от 121 до 250 мкм - расстояние 3 мм для твердых и мягких поверхностей.

Испытания проводят не менее чем на трех участках покрытия на пластинке. Если результаты не совпадают *на любых двух участках* и различие превышает один балл, определение повторяют на трех других участках этой же пластинки или другой. Записывают результаты всех определений.

Выполняют надрезы вручную, учитывая следующие указания:

- при испытании покрытий на древесине или аналогичном материале надрезы выполняют под углом 45° к направлению волокна материала. Повторяют указанную операцию под углом 90° к первоначальным надрезам для получения решетки;

- при испытании покрытий на твердой поверхности *или пластмассе* надрезы выполняют в произвольном направлении. Повторяют указанную операцию под углом 90° к первоначальным надрезам для получения решетки.

Примечание - При нанесении надрезов на покрытие, нанесенное на мягкую окрашиваемую поверхность, допускается возможность ее прорезать.

Осторожно очищают пластинку мягкой кистью, проводя несколько раз вперед и назад вдоль обеих диагоналей решетки.

Центр отрезанной ленты помещают на решетку параллельно одному из направлений надрезов, и разглаживают ленту пальцем по поверхности решетки и на расстоянии не менее 20 мм за решеткой.

Для проверки плотности контакта с покрытием прижимают ленту с нажимом кончиком пальца или ногтем. Цвет покрытия, видимый через ленту, является показателем полного контакта.

Через 5 мин после нанесения ленты ее удаляют, взяв за свободный конец и отрывая плавно за 0,5 - 1,0 с под углом отрыва, по возможности, близким к 60° .

Обработка результатов

В таблице 6.1 приведена 6-балльная шкала оценки результатов. Первые три балла вполне достаточны для оценки по схеме «проходит/не проходит». При необходимости (для специальных целей) можно пользоваться всей 6-балльной шкалой.

Оценку результатов проводят следующим образом:

- мягкая окрашиваемая поверхность (*например, пластмасса*) - немедленно после обработки кистью;

- твердая окрашиваемая поверхность и древесина - сразу после удаления липкой ленты.

Тщательно визуально исследуют внешний вид поверхности надрезов испытуемого покрытия при хорошем освещении или по согласованию между заинтересованными сторонами, пользуясь лупой. При осмотре поверхностей надрезов поворачивают пластинку таким образом, чтобы углы зрения и падающего света не ограничивались одним направлением. Поверхность испытуемого покрытия классифицируют в соответствии с таблицей 3.1, сравнивая с рисунками.

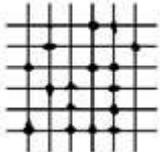
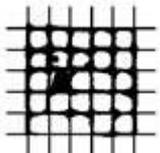
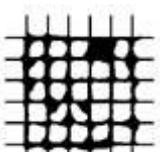
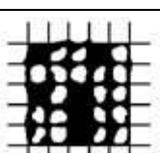
За результат испытания принимают значение адгезии в баллах, соответствующее большинству совпадающих значений, при этом расхождение между значениями не должно превышать один балл.

При расхождении значений адгезии, превышающем один балл, испытание повторяют. За окончательный результат принимают среднее округленное значение, полученное в результате шести определений (на одной или на двух пластинках).

При испытании многослойного покрытия или системы покрытия указывают поверхность раздела слоев, на которой произошло расслаивание (между покрытием и окрашиваемой поверхностью или между слоями).

Если результаты испытания отличаются, то указывают каждый результат.

Классификация результатов испытания

Классификация	Описание	Внешний вид поверхности разрезов с отслаиванием (пример для шести параллельных разрезов)
0	Края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился	-
1	Отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5 % площади решетки	
2	Покрытие отслоилось вдоль краев и/или на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5 %, но не более 15 % площади решетки	
3	Покрытие отслоилось от краев надрезов частично или полностью широкими полосами и/или отслоилось частично или полностью на различных частях квадратов. Площадь отслоений превышает 15 %, но не более 35 % площади решетки	
4	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов широкими полосами и/или некоторые квадраты отделились частично или полностью. Площадь отслоений превышает 35 %, но не более 65 % площади решетки	
5	Любая степень отслаивания, которую нельзя классифицировать 4-м баллом шкалы	-

Задания для самостоятельной работы:

1. Подготовить образцы лакокрасочных материалов для определения характеристик

Основная литература

1. Плотникова, Г. П. Современные методы склеивания и облицовывания древесины и древесных материалов : учебно-методическое пособие / Г. П. Плотникова, Н. П. Плотников. - Братск : БрГУ, 2015. - 127 с.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Методы определения качества отделочного покрытия
2. Что такое адгезия?
3. Механическая теория адгезии
4. Диффузионная теория адгезии
5. Электрическая теория адгезии
6. Химическая теория адгезии

Лабораторная работа №4 Определение технологических характеристик смол (вязкость, скорости отверждения, массовая доля, рН и т.д.)

Цель работы: определить технологические характеристики смол

Задание:

1. Определить вязкость смолы
2. Определить время желатинизации смолы
3. Определить концентрацию смолы
4. Определить щелочность смолы

Порядок выполнения:

Карбаминоформальдегидные смолы (клеи) широко применяются в деревообрабатывающих производствах для различных видов склеивания. Эти смолы позволяют получать высокопрочные, достаточно водоупорные клеевые соединения; они обладают высокой скоростью отверждения и для их изготовления не требуется дорогостоящих и дефицитных материалов.

Все карбаминоформальдегидные клеи могут применяться, как для горячего, так и для холодного склеивания. Способ склеивания в основном зависит от вида отвердителя.

В последнее время наиболее применимы смолы (клеи): КФ-МТ, КФ-Б, КФ-БЖ, КФ-Ж. В соответствии с ГОСТ 14231-78 Обозначение карбаминоформальдегидных смол состоит из наименования продукта – КФ и обозначения основного свойства смолы: Б - быстроотверждающиеся, Ж - повышенной жизнеспособности, МТ - малотоксичная.

Для марок КФ-МТ и КФ-Ж, преимущественно применяемых для изготовления древесностружечных плит (П), фанеры (Ф), мебели (М), литейного производства (Л) добавляют соответствующую букву, указывающую назначение.

В деревообработке находят применение и такие карбаминоформальдегидные смолы (клеи), как М-70, М-60, ММС, КС-МО, З-П (бывшая УКС-73).

Для характеристики качества смолы проводятся ее испытания с целью определения следующих физико-химических и механических показателей:

- внешнего вида (состояние, цвет, запах),
- массовой доли сухого остатка,
- коэффициента рефракции,
- массовой доли свободного формальдегида,
- условной вязкости при 20°С,
- концентрации водородных ионов (рН),
- времени желатинизации (отверждения) при 100°С и при 20°С,
- смешиваемости воды со смолой

Свойства карбаминоформальдегидной смолы должны отвечать нормам, обусловленным соответствующими техническими требованиями (см. табл. 4.1, 4.2).

Таблица 4.1

Технические требования на карбаминоформальдегидные смолы

Наименование показателей	Норма для смолы марки			
	КФ-МТ	КФ-Б	КФ-Ж	КФ-БЖ
1. Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений			
2. Массовая доля сухого остатка	66±1	67±2	67±2	67±2
3. Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,3	0,9	1,0	0,8

4. Вязкость условная при 20±5°С, с: а) по вискозиметру ВЗ-4 после изготовления после хранения в течение 60 суток, не более	30-50 (П)	40-90	-	-
	45-70 (Ф)	200	-	-
б) по вискозиметру ВЗ-1 (сопло 5,4 мм) после изготовления после хранения в течение 60 суток, не более	150(П) 180(Ф)	-	15-40 (Ф) 40-60(М)	-
	-	-	120 (Ф) 180 (М)	40-55 225
5. Концентрация водородных ионов, рН	6,5-8,5	6,5-8,0	7,0-8,5	7,0-8,5
6. Время желатинизации: при 100°С, с при 20°С±1°С,ч не менее	35-55	25-40	45-70	30-45
	8	2	10	10
7. Смешиваемость смолы с водой при 20±1°С в соотношении по объему 1:2			Полная	
8. Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания образцов в воде в течении 24 ч, Мпа, не менее	1,6	1,6	1,5	1,5

Примечания.

1. Справочные показатели карбамидоформальдегидных смол приведены в табл. 4.2.
2. Нормы по показателю условной вязкости по вискозиметру ВЗ-4 после изготовления и после хранения в течении 60 суток для смолы марки КФ-МТ, предназначенной для производства древесностружечных плит методом бесподдонного прессования, должны быть 45-70 и не более 180 с соответственно.

Таблица 4.2

Справочные показатели смол

Наименование показателей	Норма для марок			
	КФ-МТ	КФ-Б	КФ-Ж	КФ-БЖ
1. Плотность при 20°С кг/м ³	1260-1280	1270-1280	1260-1280	1270-1290
2 Вязкость дин-я при 20°С, сП	180-320 (П) 230-400 (Ф)	200-475	230-700 (Ф) 700-1100 (М)	700-1000
3. Температура замерзания, °С	От – 14 До - 18	От – 14 До – 18	От – 14 До -18	От - 14 До - 18

Определение вязкости смолы

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

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

где: F - сила внутреннего трения;

η - коэффициент внутреннего трения (динамическая вязкость);

S - площадь поверхности трущихся слоев;

V - скорость относительного перемещения жидкости;

l - расстояние между слоями жидкости.

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

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

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

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

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

где: l - длина капилляра;

Q - объем вытекающей жидкости;

r - радиус капилляра;

P - давление;

T - время истечения жидкости.

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

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

Порядок определения вязкости смол с помощью вискозиметра ВЗ-1

Вискозиметр ВЗ-1 (рис. 4.1), выпускаемый по ГОСТ 9070-75, служит для определения условной вязкости относительно вязких жидкостей (с диаметром сопла $2,5 \pm 0,025$ мм и $5,40 \pm 0,025$ мм для измерения жидкостей вязкостью соответственно $12 \div 150$ с $50 \div 200$ с).

Условную вязкость по ВЗ-1 определяют следующим образом. В ванну 3 вискозиметра наливают воду для поддержания температуры смолы в пределах $20 \pm 0,5$ °С. Сопло 4 закрывают стержнем 6 и во внутренний резервуар 1 наливают смолу до указателя уровня 2. Установочными винтами штатива регулируют, чтобы уровень смолы находился в одной плоскости с указателем уровня. Внутренний резервуар закрывают крышкой 5, в отверстие которой вставляют термометр. Под сопло устанавливают мензурку с меткой 50 мл.

После поднятия пузырьков воздуха на поверхность смолы и при ее термостатировании быстро вынимают стержень. Одновременно с выходом смолы из сопла вискозиметра включают секундомер.

По достижении смолой уровня метки 50 мл секундомер останавливают и отсчитывают время истечения с погрешностью не более 0,2 с. Опыт повторяется, а затем определяется среднее арифметическое трех наблюдений.

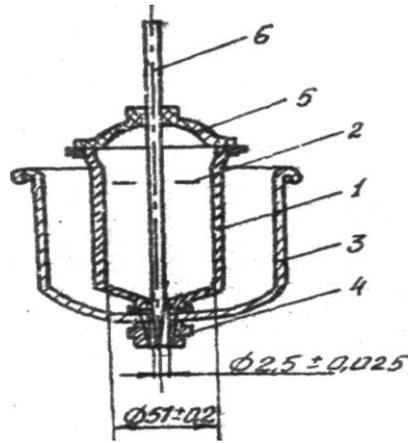


Рис. 4.1 Вискозиметр ВЗ-1.

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

Порядок определения вязкости с помощью вискозиметра ВЗ-4

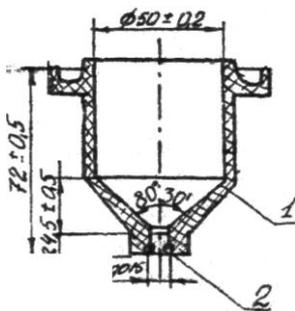


Рис. 4.2. Вискозиметр ВЗ-4.
1-резервуар; 2-сопло.

Вискозиметр ВЗ-4 (ГОСТ 9070-75) служит для определения условной вязкости жидкостей (получил широкое распространение в деревообрабатывающей промышленности).

Вискозиметр ВЗ-4 (рис. 4.2) представляет собой цилиндрический резервуар 1, вместимостью 100 мл с соплом 2 диаметром $4 \pm 0,015$ мм в нижней конической части.

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

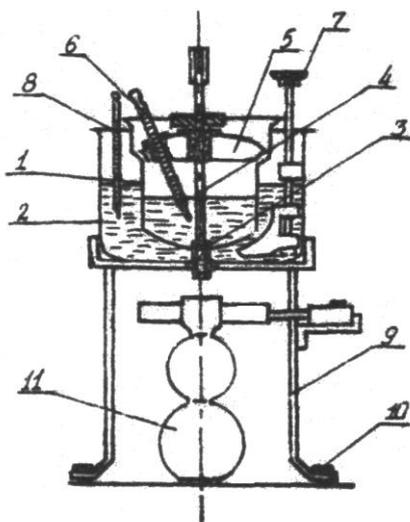
Открывают отверстие сопла и одновременно с появлением смолы из сопла включают секундомер.

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

Порядок определения вязкости смол с помощью вискозиметра Энглера

Вискозиметр Энглера (рис. 4.3) служит для определения условной вязкости в условных единицах (градусах Энглера, $^\circ\text{E}$), представляющих собой отношение времени истечения определенного объема испытуемой жидкости (смолы) ко времени истечения того же объема дистиллированной воды (эталонной жидкости).

Вискозиметр Энглера (рис. 4.3) состоит из двух латунных цилиндров: внутреннего 1, предназначенного для испытуемой жидкости, и наружного 2 для наполнения



водой, обеспечивающей необходимую температуру испытуемой жидкости ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Дно внутреннего цилиндра имеет сточное отверстие 3, которое перед наполнением жидкости закрывают штырем 4. На внутренней поверхности рабочего сосуда штифты, служащие от

Рис. 4.3. Вискозиметр Энглера меткой для уровня наливаемой жидкости и проверки горизонтальности установки аппарата.

Испытуемый раствор наливают до такого уровня, чтобы с поверхности были видны заостренные концы штифтов в виде точек. Резервуар 1 закрывают крышкой 5 с двумя отверстиями для штыря 4 и термометра 6 (для контроля температуры испытуемой жидкости). В наружном цилиндре 2 помещена мешалка 7 для перемешивания вода и термометр 8 для измерения температуры водяной бани. Вискозиметр установлен на треножке 9 с регулировочными винтами 10 на ножках.

После определения времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20°C по результатам среднего значения трех замеров находится водное число (50 ± 2 с).

Аналогично, после выемки штыря, закрывающего сопло, с одновременным включением секундомера, определяется среднее значение трех измерений времени истечения 200 мл смолы (клея), после чего рассчитывается величина условной вязкости в градусах Энглера ($^\circ\text{E}$).

Порядок определения вязкости смол с помощью вискозиметра ВПЖ-4

Капиллярные вискозиметры ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4 используются для определения вязкости низковязких смол, например, пропиточных.

На рис. 4.4 изображен вискозиметр ВПЖ-4 в виде U-образной трубки 1, в колено которой впаян капилляр 6. Для определения кинематической вязкости по формуле 2.4 предварительно определяется время истечения через капилляр определённого объема жидкости из измерительного резервуара 5 от метки M_1 до метки M_2 .

Кинематическая вязкость по ВПЖ-4 определяется по формуле:

$$\nu = \frac{g}{9,807} \cdot T \cdot K, \text{ м}^2/\text{с}$$

где: g - ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$;

T - время истечения испытуемой жидкости (среднее арифметическое), с;

K - постоянная вискозиметра (указывается в паспорте), $\text{м}^2/\text{с}^2$.

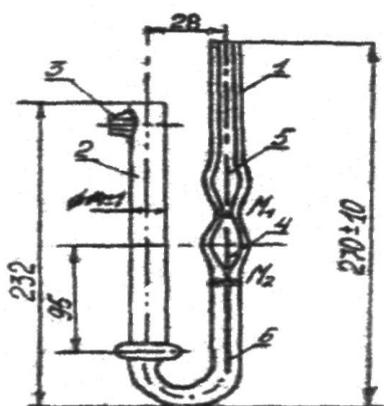


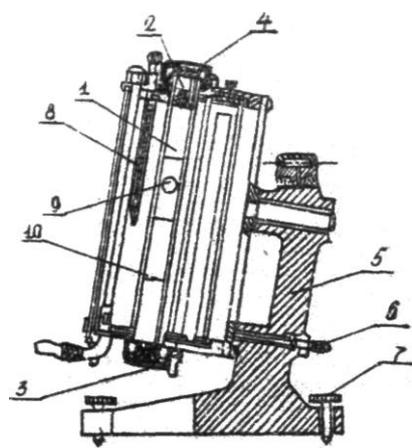
Рис. 4.4. Вискозиметр ВПЖ-4

- 1 - колено приемное;
- 2-колено выпускное;
- 3-трубка отводная;
- 4 и 5 расширения;
- 6-капилляр.

Порядок определения вязкости смол с помощью шариковых вискозиметров

Шариковые вискозиметры применяют для высоковязких прозрачных жидкостей.

Согласно закону Стокса шарик малого диаметра, падающий вязкой жидкости, приобретает постоянную скорость движения, что позволяет получать точные результаты измерений времени прохождения шарика 9 от верхней до нижней метки сквозь испытуемую жидкость, наливаемую в стеклянную трубку 1. Для обеспечения точности измерений цилиндр (водяная баня) наполняется



водой при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, контролируемой термометром 8. После 3-8 измерений продолжительности и про-

Рис. 4.5. Шариковый вискозиметр должительности и прохождения 1-стеклянная трубка; 2 и 3—пробки шарика между метками (для 4-крышка; 5-станина; 6-штифт; повторения опыта прибор пово рачивается на 180° для определения среднего значения); 7-регулирующие винты; 8-термометр; 9-шарик; 10-метки по формуле 4.4 рассчитывается кинематическая вязкость жидкости в $\text{м}^2/\text{с}$.

Определение времени желатинизации смолы

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

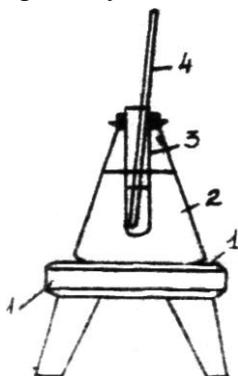


Рис. 4.6. Оценка времени отверждения карбамидоформальдегидных смол:

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

Порядок определения времени отверждения смолы

1. Включить прибор в сеть и установить необходимую для испытания температуру плиты (t должна быть равной $150 \pm 2^\circ\text{C}$);
2. Около 1,5 г смолы, взвешенной в фарфоровом тигле, поставить на центральную часть плиты и включить секундомер. Смолу равномерно распределить стеклянной палочкой в пределах площади, ограниченной квадратом и непрерывно перемешивать;
3. Когда смола начнет густеть, из неё периодически вытягивают нити на высоту не более 2 см;
4. Когда при дальнейшем нагревании, смола начнет терять пластичность (нити обрываются) секундомер выключить;
5. Время в секундах, прошедшее с момента нанесения смолы на плиту прибора до момента обрыва нитей, принять за время желатинизации (отверждения) смолы. За результаты испытания принять среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.
6. Остатки смолы снять с плиты латунным скребком, затем протереть плиту чистой тканью.

Определение концентрации смолы

Для определения концентрации (сухого остатка) существуют два метода:

- весовой ;
- рефрактометрический

При применении первого метода необходимо взвесить на аналитических весах стеклянную или металлическую пластину, нанести на нее равномерным тонким слоем смолу в количестве 1,5-2 г. Произвести взвешивание пластинки со смолой, затем поместить

пластинку в сушильный шкаф на 2 часа при $t=100\pm 5^\circ\text{C}$. После сушки пластину со смолой охладить и взвесить с точностью до 0,01 г. Повторные взвешивания производить через каждые 30 минут до получения постоянного веса.

Содержание сухого остатка в смоле рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 100\%$$

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

B - вес смолы после высушивания, г.

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

Прибор ИРФ-22 представляет собой современную модель рефрактометра Аббе (рис. 4.6). Он состоит из следующих основных частей: корпуса 1, измерительной головки 2 и зрительной трубы 3 с отсчетным устройством. В измерительной головке находится призмный блок Аббе, который жестко связан со шкалой отсчетного устройства, расположенной внутри корпуса. Шкала подсвечивается зеркалом 14 и проектируется специальной оптической системой в поле зрения трубы.

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

Порядок измерений показателя преломления прозрачных жидкостей на ИРФ-22

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

20°

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

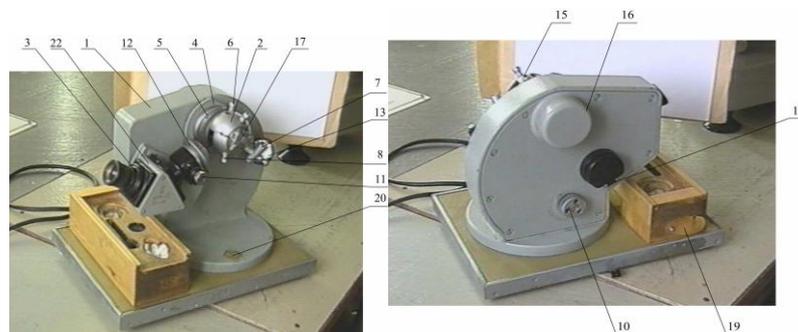


Рис.4.7. Внешний вид рефрактометра Аббе типа ИРФ-22

Коэффициент рефракции смолы зависит от природы основного вещества, концентрации, температуры. Концентрация раствора смолы (клея) в процентах устанавливается по значению коэффициента рефракции.

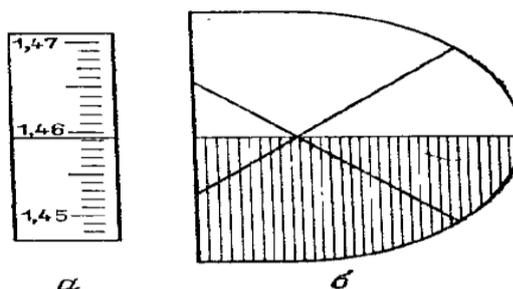


Рис. 4.8 Снятие отсчета на рефрактометре ИРФ-22
а – шкала; б – вид перекрестия с границей света и тени

Необходимо учитывать, что на точность измерения коэффициента рефракции существенное влияние оказывает температура. Поэтому измерения осуществляют при температуре $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Если температура контролируемого раствора отличается от рекомендуемой, то влияние температуры учитывают при пересчете по формуле:

$$n_t = n_{20} \cdot [0 - t] \cdot 0,0002$$

где: n_{20} - коэффициент рефракции при 20°C ;

t - температура, при которой производилось измерение, $^\circ\text{C}$.

Перед испытанием смолы или клея проводят проверочную настройку прибора путем измерения показателя преломления дистиллированной воды, который при 20°C равен 1,3330. Для этого штуцера измерительных камер резиновыми шлангами соединяют со штуцерами термостата. После достижения температуры 20°C на промытую и высушенную фильтровальной бумагой измерительную призму пипеткой наносят 2-3 капли дистиллированной воды.

Смыкают призмы и зеркалом направляют свет в окно осветительной камеры. Глядя в окуляр, устанавливают резкость изображения шкалы. Если граница светотени размыта и окрашена в цвета спектра, то вращением дисперсионного лимба добиваются обесцвечивания и четкости границы. Перемещая рукоятку окуляра вдоль шкалы, совмещают визирные метки с границей светотени. Метки должны остановиться на значении показателя преломления 1,3330. Если этого не случилось, то прибор регулируют при помощи специального ключа, прилагаемого к нему.-

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

На рис. 4.9 представлены такие графики для карбамидоформальдегидных смол.

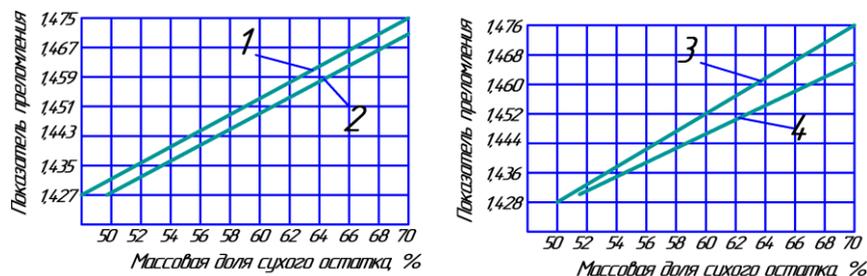


Рис. 4.9. Зависимость показателя преломления (коэффициента рефракции) от массовой доли сухого остатка карбамидоформальдегидных смол: 1 – КФ-БЖ; 2 – КФ-МТ; 3 – КФ-Ж; 4 – КФ-Б.

Определение щелочности смолы

Для измерения рН наибольшее распространение получили колориметрический и потенциометрический методы. Колориметрический метод чаще всего применяют для оценки рН смол и клеев белого цвета или бесцветных. Он основан на добавлении к контролируемому раствору индикаторов (лакмуса, фенолфталеина, метилоранжа и т.п.) с последующим сравнением окраски с эталонной цветовой шкалой. Для этого в фарфоровую чашку помещают 2-3 мл смолы, добавляют 3-4 капли универсального индикатора и устанавливают по ней рН смолы.

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

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

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

Промывают электроды дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой.

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

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

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

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

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

Форма отчетности:

Формой отчетности по лабораторной работе является Отчет, который должен содержать цель работы, оборудование и материалы, порядок выполнения, расчеты, график по определению показателя преломления, результаты, выводы.

Задания для самостоятельной работы:

1. Подготовить образцы смол для определения характеристик

1. Плотникова, Г. П. Современные методы склеивания и облицовывания древесины и древесных материалов : учебно-методическое пособие / Г. П. Плотникова, Н. П. Плотников. - Братск : БрГУ, 2015. - 127 с.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Реакция получения карбаминоформальдегидных смол. Низкомолекулярные продукты конденсации.
2. Виды отвердителей для КФС.
3. Что означает универсальность КФС по отношению к условиям отверждения.
4. При каких значениях pH происходит наиболее эффективное отверждение.
5. Причины токсичности отвержденных КФС смол во время эксплуатации.
6. Стадии отверждения КФС.

Лабораторная работа №5 Определение эластичности и толщины отделочной пленки по шкале гибкости.

Цель работы: определить эластичность и толщину лакокрасочной пленки по шкале гибкости

Задание:

1. Определить эластичность лакокрасочной пленки по шкале гибкости
2. Определить толщину лакокрасочной пленки

Порядок выполнения:

Определение эластичности отделочной пленки по шкале гибкости.

Определение эластичности отделочной пленки осуществляется по ГОСТ 6806.

Метод заключается в определении минимального диаметра металлического цилиндрического стержня, изгибание на котором окрашенной металлической пластинки не вызывает механического разрушения или отслаивания однослойной или многослойной лакокрасочной пленки.

Аппаратура и материалы

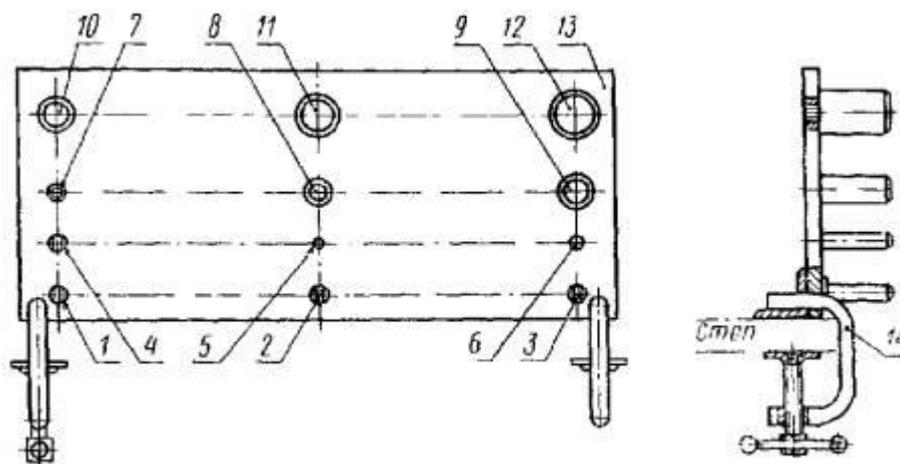
1. Устройство для определения эластичности лакокрасочной пленки при изгибе (рис. 5.1) представляет собой панель, на которой расположены 12 стальных хромированных стержней, 9 из них закреплены неподвижно, а 3 стержня (верхний ряд) снимаются для установки стержней другого диаметра.

Длина рабочей части каждого стержня 55 мм.

Стержни с 1 по 4 плоские, закругленные сверху, диаметр закругления равен соответственно 1, 2, 3 и 4 мм.

Устройство крепят к столу двумя струбцинами.

Стержни с 5 по 12 цилиндрические диаметрами, равными соответственно 5, 6, 8, 10, 12, 15, 16 и 20 мм. Допускается вместо стержней диаметрами 15, 16 и 20 мм устанавливать стержни большего диаметра: 25, 30, 32, 35, 40, 45 и 55 мм, если это предусмотрено в нормативно-технической документации на лакокрасочный материал.



1 - 12 - стержни; 13 - панель; 14 - струбцина.

Рис.5.1

Допускается применение устройств типа А (см. ниже) или типа В со стержнями того же диаметра, что в описанном устройстве.

2. Образцы для испытания представляют собой пластинки прямоугольной формы длиной 100 - 150 мм и шириной 20 - 50 мм, изготовленные из черной полированной жести толщиной 0,25 - 0,32 мм или из алюминиевых листов и лент по ГОСТ 21631-76, ГОСТ 13726-78 толщиной 0,25 - 0,30 мм с нанесенной на них однослойной или многослойной лакокрасочной пленкой.

Допускается применение пластинок из другого материала, если это указано в нормативно-технической документации на лакокрасочный материал.

Не допускается вырезание пластинок после нанесения пленки, за исключением пластинок, изготовленных из заранее окрашенных рулонных материалов;

3. Лупа с 4× увеличением.

4. Прибор для измерения толщины лакокрасочной пленки с погрешностью не более 10 %.

Подготовка к испытанию

Образцы для испытания готовят по ГОСТ 8832-76, если нет других указаний в нормативно-технической документации на испытуемый лакокрасочный материал.

Перед нанесением материала пластинки тщательно очищают от загрязнений и обезжиривают многократным промыванием в растворителе, если нет других указаний в нормативно-технической документации на лакокрасочный материал.

Жесть должна иметь гладкую поверхность без раковин, ржавых пятен, расслоений и загрязнений.

Способ нанесения лакокрасочного материала, толщина пленки, количество слоев, условия и время высыхания, а также выдержки пленки перед испытанием должны быть указаны в нормативно-технической документации на испытуемый материал.

При нанесении материала с помощью кисти он должен быть распределен по направлению длины пластинки.

Образцы перед испытанием выдерживают в условиях, указанных в нормативно-технической документации на лакокрасочный материал.

При отсутствии указания в нормативно-технической документации образцы выдерживают при (20 ± 2) °С и относительной влажности воздуха (65 ± 5) %: образцы с покрытием холодной сушки - в течение 48 ч и образцы с покрытием горячей сушки - не менее 3 ч.

Время и степень высыхания определяют по ГОСТ 19007-73.

Проведение испытаний

Испытание проводят при (20 ± 2) °С и относительной влажности воздуха (65 ± 5) %, если нет других указаний в нормативно-технической документации на испытуемый материал.

Пластинку накладывают на стержень наибольшего диаметра (20 мм) покрытием наружу и, плотно прижимая ее к стержню, плавно изгибают в течение 1 - 2 с на 180° вокруг стержня, затем покрытие в месте изгиба рассматривают в лупу на наличие трещин и отслаивания.

Если эти дефекты отсутствуют, то производят изгибание пластинки каждый раз в другом месте последовательно от стержня большего диаметра к меньшему до тех пор, пока не будут обнаружены указанные выше дефекты.

Если в нормативно-технической документации на лакокрасочный материал предусмотрено значение эластичности (диаметр стержня), то испытание проводят с использованием стержня только такого диаметра.

Обработка результатов

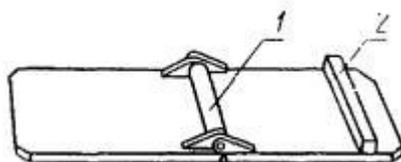
За результат испытания принимают минимальный диаметр стержня в миллиметрах, при изгибании образца на котором испытываемая пленка осталась неповрежденной.

Оценку эластичности пленки при изгибе на металлическом стержне производят после испытания трех пластинок на одном и том же стержне.

Результат испытания должен совпадать не менее, чем для двух испытываемых пластинок, если совпадение не достигнуто, испытание повторяют на шести образцах.

При оценке результатов не принимают во внимание состояние поверхности на расстоянии до 5 мм от края пластинки.

Прибор типа А



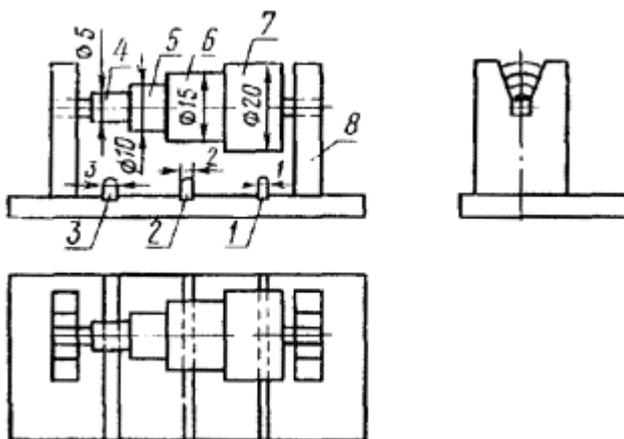
1 - стержень; 2 - упор

Прибор типа А состоит из двух металлических пластин, скрепленных между собой металлической реверсивной осью; набора жестко связанных с реверсивной осью металлических цилиндрических стержней следующих диаметров: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 16 и 20 мм; упора, ограничивающего угол изгиба пластинки до 180°. Во избежание изгиба и деформирования в процессе испытаний стержня диаметром 1 мм вместо него применяют пластинку с закругленной частью диаметром 1 мм. Допускается применение стержней диаметрами: 25, 32, 40, 45 и 55 мм, если это указано в нормативно-технической документации на лакокрасочный материал.

Проведение испытаний на приборе типа А

Пластинку помещают в открытый прибор со стержнем соответствующего диаметра покрытием наружу. Затем прибор плавно без рывков закрывают в течение 1 - 2 с, в результате чего пластинка изгибается вокруг стержня на 180°. Не вынимая пластинку из прибора, осматривают поверхность пленки с помощью лупы и фиксируют ее состояние.

Прибор типа В



1 - 7 - стержни; 8 - стойка

Проведение испытаний на приборе типа В проводится аналогично испытаниям на

приборе ШГ.

Определение толщины лакокрасочных пленок.

Толщина пленки является важным технологическим показателем, так как характеризует равномерное распределение лакокрасочного материала по всей площади окрашиваемой поверхности. Кроме того, с толщиной покрытия связаны его защитные свойства и расход лакокрасочного материала. Слишком тонкие пленки не обеспечивают длительного сохранения поверхностью блеска и быстро стираются, очень тонкие пленки хрупки и вызывают нецелесообразный расход материалов.

Аппаратура и материалы

Для контроля толщины прозрачных лаковых покрытий на древесине в МЛТИ разработан неразрушающий оптический метод (метод светового сечения), основанный на применении двойного микроскопа МИС-11 (рис. 5.2).

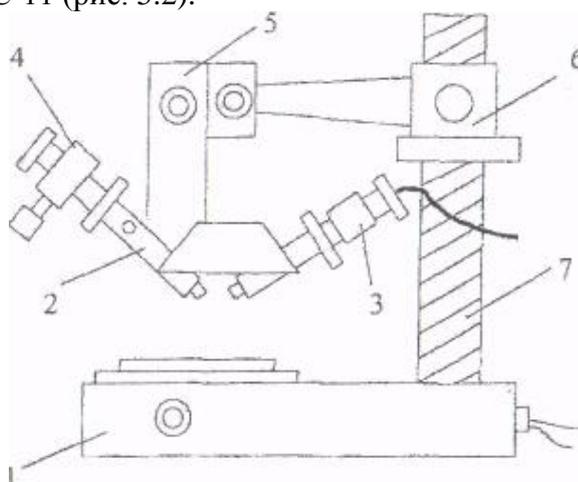


Рис. 5.2. Двойной микроскоп МИС-11:
1 - основание; 2 - осветительный тубус; 3 — визирный тубус;
4 — окулярный микрометр МОВ-1; 5 — кронштейн с кареткой;
6 — направляющие; 7 - стойка

Проведение испытания

Проводят настройку микроскопа. Поворотом кольца окулярного микрометра добиваются резкого изображения в нем нитей. Микроскоп настраивают на резкое изображение световой полоски. Это может производиться при фокусировании микроскопа на поверхность полированной стальной пластинки или предметного столика. Закончив фокусировку, головку прибора поднимают вверх и на предметный столик микроскопа помещают образец с лаковым покрытием так, чтобы световая полоска, проектируемая на поверхность, была перпендикулярна к направлению волокон древесины образца. В случае измерения толщины покрытия на цилиндрических и конусных поверхностях световая полоска должна быть расположена перпендикулярно образующей поверхности детали.

С помощью винтов механизма грубой и точной наводки микроскоп фиксируется на контролируемой поверхности с таким расчетом, чтобы в окуляре было резкое изображение двух световых полосок: на поверхности пленки и на поверхности древесины. Затем окулярный микрометр поворачивают так, чтобы одна из визирных нитей его была параллельна изображению световых полосок. В таком положении окулярный микрометр закрепляют винтом и приступают к выполнению замеров.

Рассматривая в микроскоп МИС-11 поверхность, покрытую прозрачной пленкой, в окуляре микроскопа можно наблюдать две световые полосы (рис. 5.3), одна из которых представляет собой изображение световой щели на поверхности пленки, а другая - изображение той же щели на поверхности подложки.

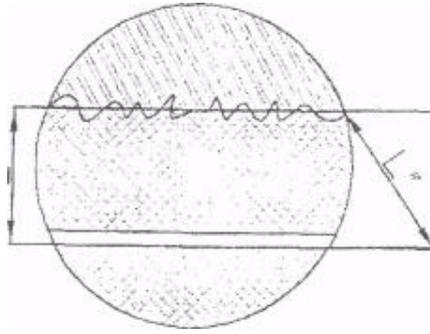


Рис. 5.3. Исследуемый объект в окуляре микроскопа

Обработка результатов

Измеряя величину смещения световых полосок, как показано на рис. 5.4, можно определить толщину лаковой пленки. Величина смещения световых полосок зависит от увеличения микроскопа, толщины и показателя преломления пленки.

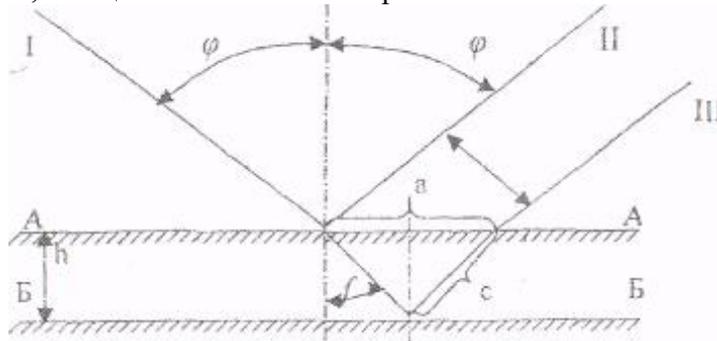


Рис. 5.4. Схема измерения толщины лаковой пленки

Величина смещения изображения световой щели будет зависеть от толщины пленки h , показателя преломления и угла падения света φ .

$$h = 10L' \frac{1}{2N} \sqrt{2n^2 - 1}$$

где 10 - коэффициент для перевода значений, получаемых по барабанчику окулярного микрометра (цена деления 0,01 мм), в микрометры;

$\frac{1}{N}$ - величина, обратная масштабу увеличения микроскопа (N- увеличение микроскопа);

L' - величина смещения изображения щели, наблюдаемая в окуляре и определяемая с помощью окулярного микрометра.

$$L' = (C - C'),$$

где C и C' - значения окулярного микрометра по линии AA и ББ.

Необходимым условием применения метода измерения толщины прозрачных лаковых покрытий с помощью микроскопа МИС-11 является значение величины показателя преломления измеряемой пленки.

В зависимости от предполагаемой толщины покрытия выбирают соответствующие объективы микроскопа. Данные, необходимые для выбора объективов, приведены в табл. 5.1.

Выбор объективов микроскопа МИС-11

Объективы	Фокусное расстояние объективов, мм	Поле зрения, мм	Цена деления окулярного микрометра 1/2N	Толщина покрытия, которую можно измерить данными объективами, мкм
ОС-40	13,89	1,0	0,047	От 25 до 90
ОС-39	25,02	1,8	0,085	От 90 до 500

Значения $(10 \frac{1}{2N} \sqrt{2n^2 - 1})$ в зависимости от показателя преломления

лака и выбранного объектива микроскопа, подсчитаны и указаны в приложении к прибору. Схема измерения толщины лакового покрытия с помощью винтового окулярного микрометра представлена на рис. 4.8

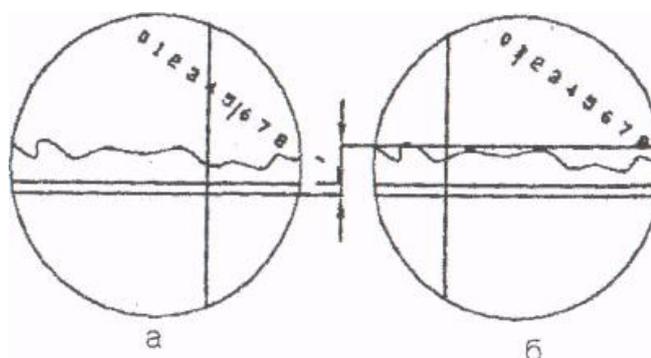


Рис. 5.5. Схема измерения толщины лакового покрытия с помощью винтового окулярного микрометра

Результаты исследований сравнивают с требованиями ОСТа 13-27-82. Толщина тонкослойных покрытий 60-80 мкм, толщина толстослойных покрытий 160-250 мкм за одно нанесение.

Форма отчетности:

Формой отчетности по лабораторной работе является Отчет, который должен содержать цель работы, оборудование и материалы, порядок выполнения, расчеты, результаты, выводы.

Задания для самостоятельной работы:

1. Подготовить образцы лакокрасочных материалов для определения характеристик

Основная литература

1. Плотникова, Г. П. Современные методы склеивания и облицовывания древесины и древесных материалов : учебно-методическое пособие / Г. П. Плотникова, Н. П. Плотников. - Братск : БрГУ, 2015. - 127 с.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Виды природных пленкообразователей
2. Виды синтетических пленкообразователей
3. Метод определения эластичности лакокрасочных материалов
4. Метод определения толщины лакокрасочных материалов

10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Информационно-коммуникативные технологии (ИКТ) преподаватель использует для:

- получения информации при подготовке к занятиям;
- создания презентационного сопровождения лекционных занятий;
- работы в электронной информационной среде;
- ОС Windows 7 Professional;
- Microsoft Office 2007 Russian Academic OPEN No Level;
- Антивирусное программное обеспечение Kaspersky Security.

11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

<i>Вид занятия</i>	<i>Наименование аудитории</i>	<i>Перечень основного оборудования</i>	<i>№ ЛР</i>
<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Лк	2421	Интерактивная доска, ноутбук, проектор	-
ЛР	2421	Весы с точностью взвешивания 0,1 г рефрактометр, устройство для определения толщины, вискозиметр, весы, сушильный шкаф, установка определения адгезии.	1-5
СР	Ч31	Оборудование 10-ПК i5-2500/H67/4Gb (монитор TFT19 Samsung); принтер HP LaserJet P2055D	-

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

1. Описание фонда оценочных средств (паспорт)

№ компетенции	Элемент компетенции	Раздел	Тема	ФОС
ОПК-1	способность понимать научные основы технологических процессов в области лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств	2. Явление растекания и смачивания. Адгезия	2. Явление растекания и смачивания. Адгезия	Вопросы к зачету №1-6
		4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	Вопросы к зачету №7-10
ОПК-4	способность осуществлять поиск, хранение, обработку и анализ информации из различных источников и баз данных, представлять ее в требуемом формате с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий	1. Древесина природный полимер, физико-механические характеристики, методы испытания.	1. Древесина природный полимер, физико-механические характеристики, методы испытания	Вопросы к зачету №11-15
		3. Виды клеевых материалов.	3. Виды клеевых материалов.	Вопросы к зачету №16-18
		4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	Вопросы к зачету №19-22
ПК-3	способность использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации изделий из древесины и древесных материалов, элементы экономического анализа в практической деятельности	3. Виды клеевых материалов.	3. Виды клеевых материалов.	Вопросы к зачету №23-24
		4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	Вопросы к зачету №25-26

2. Вопросы к зачету

№ п/п	Компетенции		ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ	№ и наименование раздела		
	Код	Определение				
1	2	3	4	5		
1.	ОПК-1	способность понимать научные основы технологических процессов в области лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств	1. Понятие явлений растекания, смачивания.	2. Явление растекания и смачивания. Адгезия		
			2. Реология лакокрасочных материалов и клеев.			
			3. Адгезия. Химическая теория адгезии. Адгезивы и субстрат. Особенности взаимодействия.			
			4. Адгезия. Механическая теория адгезии. Адгезивы и субстрат. Особенности взаимодействия.			
			5. Адгезия. Диффузионная теория адгезии. Адгезивы и субстрат. Особенности взаимодействия.			
			6. Адгезия. Электрическая теория адгезии. Адгезивы и субстрат. Особенности взаимодействия.			
			7. Природные пленкообразователи. Олифы		4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	
			8. Природные пленкообразователи. Лаки			
			9. Природные пленкообразователи. Эмали			
					10. Природные пленкообразователи. Политуры	
2.	ОПК-4	способность осуществлять поиск, хранение, обработку и анализ информации из различных источников и баз данных, представлять ее в требуемом формате с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий	11. Древесина, строение. Целлюлоза.	1. Древесина природный полимер, физико-механические характеристики, методы испытания.		
			Лаки			
			12. Древесина, строение. Гемицеллюлоза.			
			13. Древесина, строение, основные компоненты. Лигнин.			
			14. Методы испытания древесины. Оценка физических свойств.			
			15. Методы испытания древесины. Оценка механических свойств.	3. Виды клеевых материалов		
			16. Общая характеристика клеевых материалов.			
			17. Клеевые материалы полимеризационного типа.			
					18. Клеевые материалы поликонденсационного типа.	4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов
					19. Синтетические пленкообразователи. Олифы	
					20. Синтетические пленкообразователи.	
					21. Синтетические пленкообразователи. Эмали	
		22. Синтетические пленкообразователи. Политуры				

3.	ПК-3	способность использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации изделий древесины и древесных материалов, элементы экономического анализа практической деятельности	23. ГОСТ на карбамидоформальдегидные смолы	3. Виды клеевых материалов
			24. ГОСТ на фенолформальдегидные смолы	
			25. ГОСТ на полиэфирные пленкообразователи	4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов
			26. ГОСТ на полиуретановые пленкообразователи	

3. Описание показателей и критериев оценивания компетенций

Показатели	Оценка	Критерии
<p>Знать (ОПК-1):</p> <ul style="list-style-type: none"> - процессы, происходящие при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; процессы растекания и смачивания при отделке и склеивании; - технологические процессы производства древесно-полимерных материалов, отделочных пленок и пластиков; <p>(ОПК-4):</p> <ul style="list-style-type: none"> - принципы подготовки информационного обзора и технического отчета о результатах исследований; - методику проведения элементарных научных исследований; <p>(ПК-3):</p> <ul style="list-style-type: none"> - принципы поиска и анализа необходимой научно-технической информации; <p>Уметь (ОПК-1):</p> <ul style="list-style-type: none"> - составлять схемы технологических процессов производства древесно-полимерных материалов; <p>(ОПК-4):</p> <ul style="list-style-type: none"> - подготавливать информационный обзор и технический отчет о результатах исследований; - проводить испытания физико- 	зачтено	<p>Знает процессы, происходящие при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; процессы растекания и смачивания при отделке и склеивании; технологические процессы производства древесно-полимерных материалов, отделочных пленок и пластиков; принципы подготовки информационного обзора и технического отчета о результатах исследований; методику проведения элементарных научных исследований; принципы поиска и анализа необходимой научно-технической информации;</p> <p>Умеет составлять схемы технологических процессов производства древесно-полимерных материалов; подготавливать информационный обзор и технический отчет о результатах исследований; проводить испытания физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов; выполнять поиск и анализ необходимой научно-технической информации; анализировать качественные характеристики древесно-полимерных материалов в зависимости от сырьевых и клеевых материалов;</p>

<p>химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов; (ПК-3):</p> <ul style="list-style-type: none"> - выполнять поиск и анализ необходимой научно-технической информации; - анализировать качественные характеристики древесно-полимерных материалов в зависимости от сырьевых и клеевых материалов, режимов производства; 		<p>Владеет знаниями о технологии производства, особенностях нанесения на древесные подложки отделочных материалов, схемах получения древесно-полимерных материалов; навыками определения физико-механических показателей древесно-полимерных материалов; методами поиска и анализа необходимой научно-технической информации; навыками работы с государственными стандартами.</p>
<p>Владеть (ОПК-1):</p> <ul style="list-style-type: none"> - знаниями о технологии производства, особенностях нанесения на древесные подложки отделочных материалов, схемах получения древесно-полимерных материалов; - навыками определения физико-механических показателей древесно-полимерных материалов; <p>(ОПК-4):</p> <ul style="list-style-type: none"> - методами поиска и анализа необходимой научно-технической информации; <p>(ПК-3):</p> <ul style="list-style-type: none"> - навыками работы с государственными стандартами. 	<p>не зачтено</p>	<p>Не освоил содержание дисциплины, принципы поиска и анализа необходимой научно-технической информации; принципы подготовки информационного обзора и технического отчета о результатах исследований; методику проведения элементарных научных исследований</p>

4. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и опыта деятельности

Дисциплина физико-химические основы технологических процессов деревообработки направлена на ознакомление с древесиной как природным полимером, физико-техническими характеристиками, методами испытания древесины, ознакомление с явлением растекания и смачивания, адгезией, видами клеевых материалов, пленкообразователей и отделочных материалов, связующими и древесным сырьем для брикетирования для дальнейшего использования в практической деятельности.

Изучение дисциплины физико-химические основы технологических процессов деревообработки предусматривает:

- лекции,
- лабораторные работы;
- самостоятельную работу обучающихся;
- зачет.

В ходе освоения раздела 1. Древесина природный полимер, физико-технические характеристики, методы испытания студенты должны уяснить строение древесины, основные компоненты: целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин, методы испытания древесины, оценку свойств.

В ходе освоения раздела 2 Явление растекания и смачивания. Адгезия студенты должны уяснить понятия явлений растекания, смачивания, реологию лакокрасочных материалов и клеев, понятия адгезии: химической, механической, диффузионной теорий

адгезии, понятия адгезивов и субстрата.

В ходе освоения раздела 3 Виды клеевых материалов студенты должны уяснить общую характеристику клеевых материалов полимеризационного и поликонденсационного типов.

В ходе освоения раздела 4 Виды пленкообразователей и отделочных материалов студенты должны уяснить общую характеристику, характеристику свойств пленки природных и синтетических пленкообразователей.

В ходе освоения раздела 5 Связующее и древесное сырье для брикетирования студенты должны уяснить характеристики полиэтилена, полипропилена, полистирола.

Необходимо овладеть навыками и умениями определения физико-химических характеристик полимерных материалов и отделочных пленок, а также физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов.

В процессе изучения дисциплины рекомендуется на первом этапе обратить внимание на различия в сырьевых источниках полимерных клеевых материалов, пленкообразователей, затем на различия в технологическом процессе их изготовления, оборудование для производства.

Овладение ключевыми понятиями является определяющим в освоении дисциплины.

При подготовке к зачету рекомендуется особое внимание уделить следующим вопросам: 1. Древесина природный полимер, физико-механические характеристики, методы испытания; 2. Явление растекания и смачивания. Адгезия; 3. Виды клеевых материалов; 4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов; 5. Связующее для декорирования.

В процессе проведения лабораторных работ происходит закрепление знаний, формирование умений и навыков реализации представления о физико-химических и физико-механических характеристиках древесно-полимерных материалов.

Самостоятельную работу необходимо начинать с повторения лекционного курса, методических рекомендаций лабораторных работ.

В процессе консультации с преподавателем необходимо подготовить максимальное количество вопросов, возникающих в процессе освоения дисциплины.

Работа с литературой является важнейшим элементом в получении знаний по дисциплине. Прежде всего, необходимо воспользоваться списком рекомендуемой по данной дисциплине литературой. Дополнительные сведения по изучаемым темам можно найти в периодической печати и Интернете.

Предусмотрено проведение аудиторных занятий (в виде лекционных занятий и лабораторных работ) в сочетании с внеаудиторной работой.

АННОТАЦИЯ
рабочей программы дисциплины
Физико-химические основы технологических процессов деревообработки

1. Цель и задачи дисциплины

Целью изучения дисциплины является приобретение у обучающихся теоретических знаний о физико-химических основах технологических процессов деревообработки, теоретических знаний о процессах, происходящих при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; о процессах растекания и смачивания при отделке и склеивании.

Задачами изучения дисциплины являются:

- изучить процессы, происходящие при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; процессы растекания и смачивания при отделке и склеивании;
- усвоить теоретические основы и технологические схемы получения древесно-полимерных материалов отделочных пленок и пластиков;
- ознакомиться с особенностях нанесения на древесные подложки отделочных материалов;
- получить навыки определения физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов

2. Структура дисциплины

2.1 Распределение трудоемкости по отдельным видам учебных занятий, включая самостоятельную работу: Лк-17 час.; ЛР – 17 час.; СР-74 час.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 108 часов, 3 зачетных единиц

2.2 Основные разделы дисциплины:

- 1 – Древесина природный полимер, физико-технические характеристики, методы испытания.
- 2 – Явление растекания и смачивания. Адгезия
- 3 – Виды клеевых материалов.
- 4 - Виды пленкообразователей и отделочных материалов.
- 5 - Связующее для декинга

3. Планируемые результаты обучения (перечень компетенций)

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

ОПК-1 - способность понимать научные основы технологических процессов в области лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств;

ОПК-4 - способность осуществлять поиск, хранение, обработку и анализ информации из различных источников и баз данных, представлять ее в требуемом формате с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий;

ПК-3 - способность использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации изделий из древесины и древесных материалов, элементы экономического анализа в практической деятельности.

4. Вид промежуточной аттестации: зачет

*Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе
на 20__-20__ учебный год*

1. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие дополнения:

2. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие изменения:

Протокол заседания кафедры № _____ от «__» _____ 20__ г.,
(разработчик)

Заведующий кафедрой _____
(подпись)

(Ф.И.О.)

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО
КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

1. Описание фонда оценочных средств (паспорт)

№ компетенции	Элемент компетенции	Раздел	Тема	ФОС
ОПК-1	способность понимать научные основы технологических процессов в области лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств	2. Явление растекания и смачивания. Адгезия.	2.1. Понятие явлений растекания, смачивания. Реология лакокрасочных материалов и клеев.	Отчет по лабораторной работе
			2.2. Адгезия. Химическая, механическая, диффузионная, теории адгезии. Адгезивы и субстрат. Особенности взаимодействия.	Отчет по лабораторной работе
ОПК-4	способность осуществлять поиск, хранение, обработку и анализ информации из различных источников и баз данных, представлять ее в требуемом формате с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий	1. Древесина природный полимер, физико-технические характеристики, методы испытания.	1.2. Методы испытания древесины, оценка свойств.	Отчет по лабораторной работе
		3. Виды клеевых материалов.	3.2. Общая характеристика клеевых материалов. Материалы поликонденсационного типа.	Отчет по лабораторной работе
		4. Виды пленкообразователей и отделочных материалов	4.2. Синтетические пленкообразователи. Характеристика, свойства пленки.	Отчет по лабораторной работе

2. Описание показателей и критериев оценивания компетенций

Показатели	Оценка	Критерии
<p>Знать (ОПК-1):</p> <ul style="list-style-type: none"> - процессы, происходящие при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; - процессы растекания и смачивания при отделке и склеивании; <p>(ОПК-4):</p> <ul style="list-style-type: none"> - принципы поиска и анализа необходимой научно-технической информации; - принципы подготовки информационного обзора и технического отчета о результатах исследований; - методику проведения элементарных научных исследований; <p>Уметь (ОПК-4):</p> <ul style="list-style-type: none"> - выполнять поиск и анализ необходимой научно-технической информации; - подготавливать информационный обзор и технический отчет о результатах исследований; - проводить испытания физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов; - анализировать качественные характеристики древесно-полимерных материалов в зависимости от сырьевых и клеевых материалов; <p>Владеть (ОПК-1):</p> <ul style="list-style-type: none"> - знаниями о особенностях нанесения на древесные подложки отделочных материалов; - навыками определения физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов; 	<p>зачтено</p>	<p>Знает процессы, происходящие при изготовлении древесно-полимерных материалов, нанесении пленок и пластиков на древесные подложки; процессы растекания и смачивания при отделке и склеивании; принципы поиска и анализа необходимой научно-технической информации; принципы подготовки информационного обзора и технического отчета о результатах исследований; методику проведения элементарных научных исследований; умеет выполнять поиск и анализ необходимой научно-технической информации; подготавливать информационный обзор и технический отчет о результатах исследований; проводить испытания физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов; анализировать качественные характеристики древесно-полимерных материалов в зависимости от сырьевых и клеевых материалов; владеет знаниями о особенностях нанесения на древесные подложки отделочных материалов; навыками определения физико-химических характеристик полимерных материалов и физико-механических характеристик древесно-полимерных материалов; методами поиска и анализа необходимой научно-технической информации; навыками работы с государственными стандартами.</p>
<p>(ОПК-4):</p> <ul style="list-style-type: none"> - методами поиска и анализа необходимой научно-технической информации; - навыками работы с государственными стандартами. 	<p>не зачтено</p>	<p>Не освоил содержание дисциплины, принципы поиска и анализа необходимой научно-технической информации; принципы подготовки информационного обзора и технического отчета о результатах исследований; методику проведения элементарных научных исследований</p>

Программа составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 35.03.02. Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств от « 20 » октября 2015 г. № 1164

для набора 2016 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для очной формы обучения от «06» июня 2016 г. № 429

для набора 2018 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для очной формы обучения от «12» марта 2018 г. № 130

Программу составил:

Плотникова Г.П., доцент, к.т.н. _____

Рабочая программа рассмотрена и утверждена на заседании кафедры ВиПЛР

от « ___ » _____ 201__ г., протокол № ___

Заведующий кафедрой
ВиПЛР _____

В.А. Иванов

СОГЛАСОВАНО:

Заведующий выпускающей кафедрой _____

В.А. Иванов

Директор библиотеки _____

Т.Ф. Сотник

Рабочая программа одобрена методической комиссией лесопромышленного факультета

от « ___ » _____ 201__ г., протокол № ___

Председатель методической комиссии факультета _____

С.М. Сыромаха

Начальник

учебно-методического управления _____

Г.П. Нежевец

Регистрационный № _____