

С.Н. Вьюнков, В.В. Васильев

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, НЕРАСТВОРИМОГО В ВОДЕ

Введение. В производстве древесных плит и фанеры широко используются карбаминоформальдегидные смолы (КФС). Имея ряд неоспоримых преимуществ таких, как доступность сырья, низкую цену, бесцветность, высокую скорость отверждения и др., они содержат и выделяют в окружающую среду токсичный формальдегид. Проблема снижения выделения формальдегида является наиболее важной технологической задачей на протяжении последних десятилетий [Васильев, 2020].

Для решения этой проблемы предложено несколько методов. Наиболее эффективный – синтез КФС с пониженным молярным содержанием формальдегида. Новое поколение смол обеспечивает значительное сокращение выделения формальдегида, однако увеличение доли карбамида в их составе снижает ряд важных показателей КФС таких, как время отверждения смолы и её смешиваемость с водой [Романов, 2016].

Изменение скорости желатинизации и устойчивости в водной среде КФС с увеличенным содержанием карбамида объясняется образованием в процессе синтеза смолы олигомеров, в которых молекулы карбамида соединены преимущественно метиленовыми связями и содержат малое количество гидроксиметильных групп [Вьюнков, 2019]. Такие молекулы удерживаются в водном растворе при высокой концентрации КФС за счет межмолекулярного взаимодействия с устойчивыми молекулами смолы. При добавлении воды в смолу они становятся неустойчивыми и выпадают в осадок. Олигомеры с малым содержанием гидроксиметильных групп имеют ограниченные возможности для участия в образовании пространственно сшитого полимера, что приводит к увеличению времени отверждения КФС и снижению прочности и водостойкости композиционных материалов на основе таких смол.

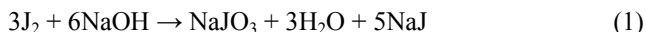
Механизм образования карбаминоформальдегидных смол к настоящему моменту до конца не изучен. Целью настоящего исследования является выделение из карбаминоформальдегидной смолы соединений, нерастворимых в воде, и определение структуры их молекул.

Методика исследования. Для исследования использовали лабораторную КФС. Синтез осуществляли при мольном соотношении исходных компонентов карбамид : формальдегид = 1 : 2 (К:Ф = 1:2). В трехгорлую колбу загружали рассчитанное количество формалина концентрацией 37%, величину pH которого доводили раствором гидроксида натрия при постоянном перемешивании до 7...8, после чего вводили необходимый для реакции карбамид. Смесь нагревали до 90 ± 2 °С и выдерживали 10 мин при этой температуре и pH 7...8. Затем pH смеси снижали раствором хлорида аммония до значения 4,0...4,3 и продолжали процесс при 90 ± 2 °С. Реакцию прерывали после получения помутнения (образования нерастворимых веществ) при смешивании в пробирке пробы смолы с холодной водой. Готовый продукт нейтрализовали раствором гидроксида натрия до pH 7,5...8,5 и охлаждали.

Далее проводили отделение водонерастворимой части смолы. Для этого в коническую колбу с дистиллированной водой при комнатной температуре при постоянном перемешивании тонкой струей вводили раствор полученной смолы. Водонерастворимые вещества при этом оседали на стенках сосуда и мешалке. После окончания смешивания водорастворимую часть удаляли, и осадок вновь промывали дистиллированной водой.

Ранее при работе с КФС была замечена способность некоторых соединений переводить образовавшийся осадок в водорастворимую форму, например, с помощью насыщенного раствора йодида калия. Для растворения осадка в колбу с водонерастворимой частью при перемешивании вводили 40%-й раствор йодида калия. При этом образовывался абсолютно прозрачный раствор.

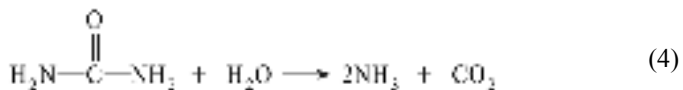
В целях изучения полученного продукта, осуществляли окисление гидроксиметильных групп и свободного формальдегида, присутствующих в пробе. Суть метода заключается во взаимодействии последних с йодом в щелочной среде [Кастерина, 1963] по реакциям:



Избыток йода оттитровывали раствором тиосульфата натрия. В результате реакции образовывался белый хлопьевидный осадок, склонный к самослипанию, который отфильтровывали и подвергали анализу.

В образце проводили определение общего содержания формальдегида и карбамида. Для этого анализируемый состав помещали в круглодонную колбу, снабженную прямым холодильником и капельной воронкой. В капельную

воронку вливали отмеренное количество 45%-й фосфорной кислоты и по каплям добавляли ее в колбу. Колбу нагревали на металлической плитке, собирали выделяющийся формальдегид и сопутствующую воду в мерную колбу. При отгонке формальдегида объем жидкости в колбе поддерживали постоянным, периодически добавляя дистиллированную воду из мерной воронки. После окончания процесса проводили определение выделившегося формальдегида. Определение карбамида осуществляли, используя уреазно-гипохлоритный метод [Сборник инструкций, 2017], при котором уреазы гидролизует оставшийся карбамид до аммиака и двуокиси углерода:



Далее весь образовавшийся аммиак определяли по его цветной реакции с гипохлоритом натрия и пересчитывали на карбамид.

Изучение процесса отверждения нерастворимого компонента КФС проводили дифференциальным термогравиметрическим методом на дериватографе NETZSCH TG 209F1 Libra. Условия снятия дериватограммы: навеска – 4,59 мг; среда – воздух; конечная температура – 610 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин.; инертное вещество – Al₂O₃.

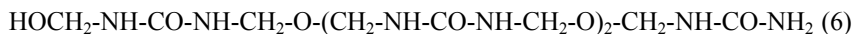
Результаты исследований. Масса карбамида в нерастворимом осадке КФС составила 0,0463 г, а формальдегида 0,0345 г. Разделив полученные массы компонентов на молекулярную массу карбамида 60 г и формальдегида 30 г, получили мольное соотношение карбамид : формальдегид, равное:

$$\text{K} : \Phi = (0,0463 : 60) : (0,0345 : 30) = 7,72 \cdot 10^{-4} : 11,5 \cdot 10^{-4} = 1 : 1,49 \approx 1 : 1,5.$$

Полученное соотношение соответствует формуле химического соединения, где на четыре молекулы карбамида приходится шесть молекул формальдегида. Наименьшей молекулой, отвечающей этому условию, является олигомер, в котором молекулы карбамида соединены метиленэфирными связями:



Кроме этого олигомера, могут быть молекулы с одной (6) и двумя (7) концевыми гидроксиметильными группами. Авторы их не обнаружили, поскольку при приготовлении препарата провели окисление гидроксиметильных групп и свободного формальдегида по реакциям 1–3.





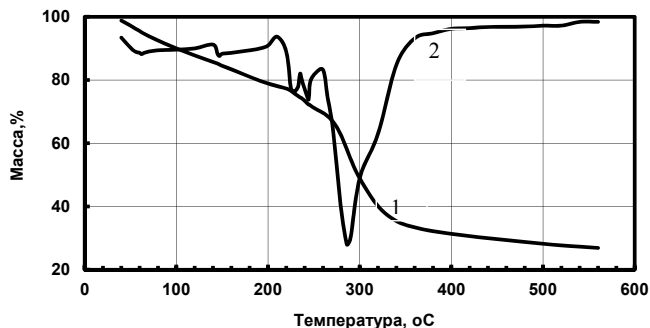
Могут быть и другие молекулы олигомеров КФС, отвечающих требованиям мольного соотношения карбамид : формальдегид, равное 1 : 1,5. При наших условиях синтеза КФС с К:Ф = 1:2, $t = 90$ °С и начальной рН = 7,0...8,0 средняя молекулярная масса образующихся олигомеров составляет 995,4, минимальная – 353,4, а максимальная – 12444,7 [Романов, 2016].

Одно звено олигомера состоит из остатка карбамида CN_2OH_2 и метиленэфирной связи $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Молекулярная масса одного звена составляет: $\text{MM}_{\text{звена}} = \text{MM}_{\text{CN}_2\text{OH}_2} + \text{MM}_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 58 + 44 = 102$. Поделив молекулярные массы образующихся олигомеров на молекулярную массу одного звена, получаем «размер» образующихся олигомеров, т. е. число звеньев в их молекуле. Так, число звеньев в средней молекуле олигомеров составляет $995,4 : 102 = 9,8 \approx 10$, в минимальной молекуле $353,4 : 102 = 3,5 \approx 4$, а в максимальной молекуле $12444,7 : 102 = 122,0$ звеньев.

Таким образом, молекулы олигомеров 5...7 относятся к минимальному уровню соединений, образующихся при синтезе КФС. К основному среднему уровню олигомеров КФС, отвечающих требованиям мольного соотношения карбамид : формальдегид, равное 1 : 1,5, являются молекулы, где на восемь молекул карбамида приходится двенадцать молекул формальдегида, на десять молекул карбамида приходится пятнадцать молекул формальдегида и где на двенадцать молекул карбамида приходится восемнадцать молекул формальдегида. Для уровня максимальных размеров молекул существует большое количество возможных вариантов их структуры. Причём в молекулах олигомеров среднего и верхнего уровней, помимо метиленэфирных связей присутствуют и метиленовые связи.

Учитывая, что устойчивость молекул олигомеров в водной среде зависит от наличия в их составе гидроксиметильных групп и от размера молекул, можно предположить, что к водонерастворимым относятся молекулы с молекулярной массой, значительно превышающей средний уровень. Олигомеры, имеющие концевые гидроксиметильные группы, могут быть водорастворимы до какой-то предельной молекулярной массы, при дальнейшем росте размера молекул и они становятся неустойчивыми в водной среде.

Исследовали процесс отверждения компонента КФС, нерастворимого в воде, методом дифференциального термического анализа (рисунок). Кривая DTG показывает, что отверждение его начинается при 60 °С и до 210,2 °С имеет преимущественно небольшой экзотермический характер.



Дериватограмма компонента карбамидоформальдегидной смолы, нерастворимого в воде: 1 – TG; 2 – DTG

Derivatogram of urea-formaldehyde resin component which is not soluble in water: 1 – TG; 2 – DTG

При дальнейшем повышении температуры наблюдается переход в эндотермическую плоскость с двумя небольшими эндотермическими пиками в районе 228,9 и 244,2 °С и двумя небольшими экзотермическими пиками в районе 234,2 и 251,9 °С. При последующем повышении температуры происходит активный процесс отверждения олигомера, достигая максимального значения при 288,2 °С. Процесс сопровождается активным выделением газообразных продуктов (формальдегид, поликонденсационная влага), о чём говорит резкое снижение массы испытуемого образца (рисунок, кривая 1). Таким образом, процесс отверждения компонента КФС, нерастворимого в воде, идёт в три стадии.

Отверждение КФС, синтезированной при наших условиях синтеза, также проходит в три стадии [Романов, 2016]. Однако температуры эндотермических пиков смолы отличаются от наших данных. Так, пик второй стадии отверждения КФС отмечен на уровне 241,0 °С, а для олигомера, нерастворимого в воде, он соответствует 244,2 °С. Ещё большие различия в температурах пиков третьей стадии отверждения: для КФС он 274,4 °С, для олигомера, нерастворимого в воде, 288,2 °С. Очевидно, что олигомер, нерастворимый в воде, значительно замедляет процесс отверждения КФС.

Таким образом, проведено выделение из карбамидоформальдегидной смолы соединений, нерастворимых в воде, и предварительное определение структуры их молекул. Можно предполагать, что это олигомерные соединения с большой молекулярной массой. Установлено, что они значительно

замедляют процесс отверждения КФС. Для дальнейшего уточнения состава и структуры молекул олигомеров КФС, которые не растворяются в воде и являются причиной ухудшения свойств смол и композиционных материалов на их основе, необходимо провести дополнительные исследования.

Библиографический список

Васильев В.В. Актуальные технологические проблемы производства синтетических смол и древесных плит // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 230. С. 173–186. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.230.173-186.

Вьюнков С.Н. Влияние карбамида на отверждение карбаминоформальдегидных смол // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 226. С. 155–164. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.155-161

Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Гос. науч.техн. изд.-во хим. лит-ры, 1963. 288 с.

Романов Н.М. Химия карбамино- и меламинаформальдегидных смол. М.: Адвансед Солюшиз, 2016. 528 с.

Сборник инструкций / Научно-производственный центр «ЭКОСЕР-ВИС»/ М.: 2017. 84 с.

References

Vasilyev V.V. Current technological problems in the production of synthetic resins and wood-based panels. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2020, is. 230, pp. 173–186. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.230.173-186. (In Russ.)

Viunkov S.N. The effect of urea on the curing of urea formaldehyde resins. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2019, is. 226, pp. 155–161. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.155-161. (In Russ.)

Kasterina T.N., Kalinina L.S. Himicheskie metody issledovaniya sinteticheskikh smol i plasticheskikh mass. M.: Gos. nauch.tekhn. izd.-vo him. lit-ry, 1963. 288 p. (In Russ.)

Romanov N.M. Khimiya karbamido- i melaminofomaldegidnykh smol. M.: Advansed Solyushiz. 2016. 528 p. (In Russ.)

Sbornik instrukcij / Nauchno-proizvodstvennyh centr «EKOSER-VIS». M.: 2017. 84 p. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 20.11.2020

Вьюнков С.Н., Васильев В.В. Изучение компонента карбаминоформальдегидной смолы, нерастворимого в воде // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 233. С. 199–207. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.233.199-207

Разработана методика химического анализа компонента карбаминоформальдегидной смолы (КФС), нерастворимого в воде. Синтезировали смолу при мольном соотношении исходных компонентов карбамид : формальдегид = 1 : 2, температуре 90 °С, начальной pH = 7,0...8,0, pH на кислой стадии 4,0...4,3. Для выделения водонерастворимого компонента КФС смешивали с большим количеством воды. Осадок промывали водой и растворяли в растворе йодида калия концентрацией 40%. В полученном растворе проводили окисление гидроксиметильных групп и свободного формальдегида йодом в щелочной среде. Избыток йода оттитровывали раствором тиосульфата натрия. В результате реакции образовывался белый хлопьевидный осадок, который отфильтровывали и подвергали анализу. В образце проводили определение общего содержания формальдегида и карбамида. Для этого анализируемый состав помещали в круглодонную колбу, снабженную прямым холодильником и капельной воронкой. В капельную воронку вливали отмеренное количество 45%-й фосфорной кислоты и по каплям добавляли ее в колбу. Колбу нагревали на металлической плитке, собирали выделяющийся формальдегид и сопутствующую воду в мерную колбу. После окончания процесса проводили определение выделившегося формальдегида. Определение карбамида осуществляли, используя уреазно-гипохлоритный метод, при котором уреазы гидролизует оставшийся карбамид до аммиака и двуокиси углерода. Далее весь образовавшийся аммиак определяли по его цветной реакции с гипохлоритом натрия и пересчитывали на карбамид. Разделив полученные массы карбамида и формальдегида на их молекулярные массы получили мольное соотношение карбамид : формальдегид в нерастворимом осадке, равное 1 : 1,5. Наименьшей молекулой, отвечающей этому условию, является олигомер, в котором четыре молекулы карбамида соединены тремя метилэнэфирными связями, т. е. содержат шесть молекул формальдегида. Однако олигомеры с небольшой молекулярной массой хорошо растворимы в воде. К водонерастворимым относятся олигомеры с большой массой, значительно превышающей средний уровень. Расчёты показали, что среднее число звеньев из карбамида и метилэнэфирной связи в олигомерах КФС составляет 10, а максимальное может доходить до 122. Исследование процесса отверждения компонента КФС, нерастворимого в воде, методом дифференциального термического анализа показало, что оно так же, как и КФС, проходит в три стадии. Однако температуры эндотермических пиков отличаются. Так, пик второй стадии отверждения КФС отмечен на уровне 241,0 °С, а для олигомера, нерастворимого в воде, он соответствует 244,2 °С. Ещё большие различия в температурах пиков третьей стадии отверждения: для КФС он 274,4 °С, для олигомера, нерастворимого в воде, 288,2 °С. Очевидно, что олигомер, нерастворимый в воде, значительно замедляет процесс отверждения КФС.

Ключевые слова: карбаминоформальдегидная смола, молярное соотношение, нерастворимый осадок, олигомер, структура молекулы, карбамид, формальдегид, метиленэфирная связь, гидроксиметильная группа,

Viunkov S.N., Vasilyev V.V. Study of a component of the urea-formaldehyde resin, is insoluble in water. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoi Akademii*, 2020, is. 233, pp. 199–207 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.233.199-207

A method of chemical analysis of a component of urea-formaldehyde resin (UFR) which is insoluble in water has been developed. The resin was synthesized at the molar ratio of the starting components urea : formaldehyde = 1 : 2, temperature 90 °C, initial pH = 7,0...8,0 pH in acidic stage 4,0...4,3. For isolation of the water-insoluble component, UFR was mixed with a large amount of water. The precipitate was washed with water and dissolved in a 40% potassium iodide solution. In the resulting solution, hydroxymethyl groups and free formaldehyde were oxidized with iodine in an alkaline medium. Excess of iodine was titrated with a solution of sodium thiosulfate. As a result of the reaction, a white flake-like precipitate was formed, which was filtered out and analyzed. The total content of formaldehyde and urea was determined in the sample. To do this, the analyzed composition was placed in a round-bottomed flask equipped with a direct condenser and a dropping funnel. A measured amount of 45% phosphoric acid was poured into the dropping funnel and added drop by drop to the flask. The flask was heated on a metal tile, and the released formaldehyde and accompanying water were collected in a measuring flask. After the end of the process, the released formaldehyde was determined. Urea was determined using the urease-hypochlorite method, in which urease hydrolyzes the remaining urea to ammonia and carbon dioxide. Then all the formed ammonia was determined by its color reaction with sodium hypochlorite and converted to urea. Separating the obtained masses of urea and formaldehyde by their molecular masses, we obtained a molar ratio of urea : formaldehyde in an insoluble precipitate equal to 1: 1.5. The smallest molecule that meets this condition is an oligomer in which four carbamide molecules are connected with three methylenester bonds, i.e. they contain six formaldehyde molecules. However, oligomers with a small molecular weight were highly soluble in water. Water-insoluble oligomers are those with a large mass that is significantly higher than the average level. Calculations showed that the average number of urea and methylene-ether links in UFR oligomers was 10, while the maximum number can reach 122. The study of the curing process of the UFR component, insoluble in water, by differential thermal analysis showed that it, like UFR, took place in three stages. However, the temperatures of endothermic peaks differed. Thus, the peak of the second stage of UFR curing was found at the level of 241.0 °C, and for an oligomer that was insoluble in water, it corresponded to 244.2 °C. There were even greater differences in the peak temperatures of the third stage of curing: 274.4 °C for UFR an,

288.2 °C for the water-insoluble oligomer. It has been obvious that the water-insoluble oligomer significantly has slowed down the UFR curing process.

Key words: urea-formaldehyde resin, molar ratio, insoluble precipitate, oligomer, molecular structure, carbamide, formaldehyde, methylene ether bond, hydroxymethyl group.

ВЬЮНКОВ Сергей Николаевич – ведущий инженер Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук. SPIN-код 4455-2708. ORCID: 0000-0003-4053-0906.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: a_tv@list.ru

VIUNKOV Sergey N. – PhD (Technical), principal engineer, St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-code: 4455-2708. ORCID: 0000-0003-4053-0906.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: a_tv@list.ru

ВАСИЛЬЕВ Виктор Владимирович – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук, SPIN-код 3584-0908. ORCID: 0000-0003-2366-0995.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: victorvasil@mail.ru

VASILYEV Victor V. – PhD (Technical), associate Professor, St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-code: 3584-0908. ORCID: 0000-0003-2366-0995.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: victorvasil@mail.ru