

С.Н. Вьюнков

**ОТВЕРЖДЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ
С МОЛЬНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ФОРМАЛЬДЕГИДА
И КАРБАМИДА МЕНЕЕ ЕДИНИЦЫ**

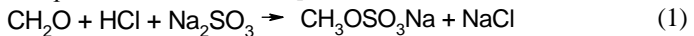
Введение. Карбаминоформальдегидные смолы (КФС), как и меламинокарбаминоформальдегидные, во всем мире чрезвычайно популярны у производителей плитных материалов, таких как фанера, древесностружечные плиты (ДСП), плиты OSB. Огромный тоннаж разнообразных карбамидных смол ввиду доступности компонентов и простоты изготовления, гарантирует низкую цену конечного продукта. Вместе с тем эксплуатация изделий на основе синтетических смол при переменной температуре, влажности и давлении приводит к структурным изменениям, приводящим к выделению, различных токсичных веществ, таких как аммиак, формальдегид, муравьиная кислота. Исключение из производственного процесса, например, формальдегида, практически невозможно ввиду отсутствия полноценной замены. Поэтому основной существующий вектор снижения токсичности – это применение акцепторов, список которых постоянно дополняется путем синтеза все более эффективных и сложных композиций [Иванов и др., 2021], образующих в результате химических реакций нейтральные соединения. Другим направлением является частичная замена вредных для здоровья человека веществ еще на стадии синтеза смол [Романов, 2016]. Все это приводит к резкому увеличению себестоимости готового продукта. Одним из подходящих решений, опробованных в промышленности, можно считать снижение мольного соотношения *формальдегид : карбамид* до единицы и ниже, хотя такой технологический ход возможен только до определенного предела, после которого характеристики изделия резко снижаются [Васильев, 2021]. Поэтому в настоящее время особый интерес вызывает изучение химических превращений при синтезе и отверждении КФС с мольным соотношением формальдегида и карбамида менее единицы. Теоретически данный продукт ввиду функциональности соединений не может образовывать трехмерную структуру и не должен формировать прочные и водостойкие материалы. Далее представлена наиболее полная картина происходящих в КФС изменений и способности таких смол к формированию пространственно-сшитого полимера.

Методика исследования. Для эксперимента синтезировали лабораторную КФС (ЛКФС) по следующей схеме. На первой стадии мольное соотношение *карбамид : формальдегид* равно 1 : 2 ($K : \Phi = 1 : 2$). В колбу загружа-

ли 27 г формальдегида (73 г раствора формалина 37%), pH которого при постоянном перемешивании довели раствором гидроксида натрия до значения 7,5–8, после чего вводили 27 г карбамида. Смесь нагревали до 90 ± 2 °С и выдерживали при этой температуре 20 мин, постоянно контролируя pH. На второй стадии pH смеси снижали 10%-м раствором соляной кислоты до значения 4,2–4,5 и продолжали синтез при 90 ± 2 °С в течение 30 мин. Готовый продукт нейтрализовали раствором гидроксида натрия до значения pH 7,5–8,0. На третьей стадии вводили дополнительный карбамид, после полного растворения которого смолу охлаждали и проверяли pH, который должен быть в пределах 7–8. Для ЛКФС-1 добавляли 33 г карбамида до получения мольного соотношения К : Ф = 1 : 0,9. Для ЛКФС-2 вводили 9 г карбамида до итогового мольного соотношения К : Ф = 1 : 1,5.

Синтез метилендикарбамида (МДК) осуществляли при мольном соотношении К : Ф = 1 : 0,5 следующим образом. В раствор формалина (pH 3) при постоянном перемешивании вводили строго определенное количество карбамида и добивались полного растворения последнего при 20 °С. После чего поднимали температуру реакции до 50 °С и выдерживали до образования плотного осадка. Полученный осадок переносили в воронку Бюхнера и промывали на бумажном фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции. Образец высушивали при 105 °С до постоянной массы.

Определение свободного формальдегида проводили по реакции с сульфитом натрия в кислой среде с обратным титрованием избытка кислоты щелочью [Кастерина, Калинина, 1963]:



Результаты исследования. Итак, в процессе синтеза ЛКФС на второй стадии при pH 4,2–4,5, стадии образования гидроксиметильных олигомерных продуктов, содержание свободного формальдегида остается практически неизменным и составляет 3,3% (табл. 1).

Таблица 1

Влияние продолжительности синтеза на второй стадии при pH 4,2–4,5 на содержание свободного формальдегида
Effect of the duration of synthesis at the second stage at pH 4,2–4,5 on the content of free formaldehyde

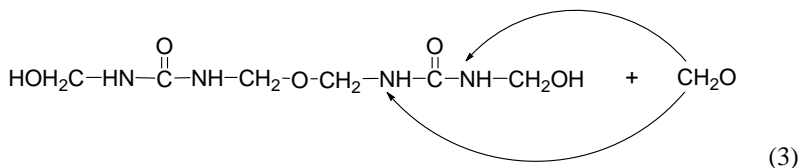
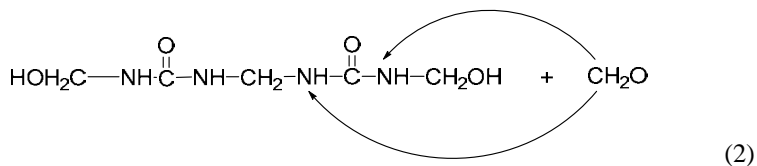
Продолжительность, мин	Содержание свободного формальдегида, %
10	3,1
20	3,3
30	3,3

Таблица 2

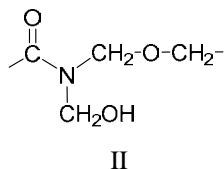
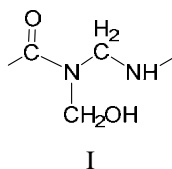
Влияние различных реагентов на время желатинизации смолы
Effect of various reagents on the time of resin gelatinization

Реагент	Время желатинизации при 100 °С, с
–	21
Карбамид	21
МДК	26

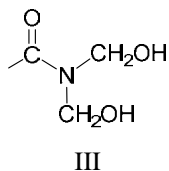
Это позволяет сделать вывод об отсутствии взаимодействия между вторичным атомом азота и формальдегидом в кислой среде, по реакциям 2 и 3:



при которой исключены структуры типа I, II:



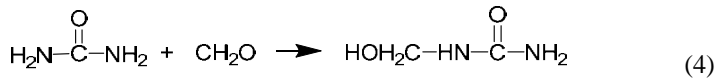
Однако образование веществ (тип III) с двумя гидроксиметильными группами у атома азота тем более маловероятно ввиду недостаточного избытка формальдегида:



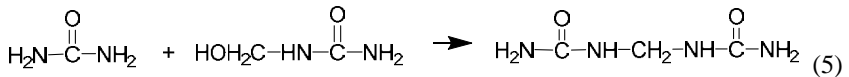
Также формальдегид не может образовываться при деструкции метиленэфирных связей, так как доказано, что в кислой среде метиленэфирные связи в КФС распадаются исключительно под действием амидных групп карбамида [Вьюнков, 2019].

Остановимся на фактах. Содержание свободного формальдегида в конце второй стадии синтеза составляет 3,3% от массы смолы или 3,3 г в 100 г смолы. В смоле отсутствуют свободный карбамид и его гидроксиметильные производные, определяемые по методике [Вьюнков, 2019]. После введения дополнительного карбамида при синтезе ЛКФС-1 в количестве

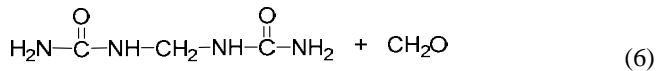
33 г на третьей стадии синтеза при pH 7–8 будет происходить образование монометилолкарбамида:



В результате этой реакции 3,3 г формальдегида связывают 6,6 г карбамида. Количество оставшегося в реакционной массе свободного карбамида составит 26,4 г. Теперь представим себе изменения, происходящие при введении в смолу отвердителя, который вызывает выделение кислоты и изменение pH системы ниже 7. В условиях кислотного отверждения монометилолкарбамид будет образовывать, в первую очередь, с карбамидом, который находится в значительном избытке, МДК:



По результатам данной реакции связывается еще 6,6 г карбамида, а остаток последнего составит уже 19,8 г. Между тем изучение активности МДК в реакциях с формальдегидом привело к неожиданным результатам. МДК нагревали с 10-кратным избытком формальдегида по массе (в виде водного 37% раствора формалина) при 90 °С, pH 4,0 в течение 20 мин с последующим определением доли связанного формальдегида:



Полученные данные фиксируют полное отсутствие взаимодействия между веществами в данных условиях. Однако в современных КФС содержание свободного формальдегида незначительно и колеблется от 0,05 до 0,15% от массы смолы. Гораздо более важно рассмотреть способность МДК к реакциям с гидроксиметильными группами. Экспериментальную оценку осуществляли, определяя время желатинизации. Для этого провели следующий опыт. В одну пробу 30 г ЛКФС-2 (мольное соотношение К : Ф = 1 : 1,5, концентрация 55%) ввели 0,008 моль карбамида, в другую – 0,008 моль МДК. Результаты представлены в табл. 2.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что добавленный в сваренную ЛКФС-2 карбамид не оказывает влияния на время желатинизации смолы, по сравнению с исходной, в то время как введение МДК значительно удлиняет этот показатель, что свидетельствует не только об отрицательной роли МДК в процессе отверждения, но и доказывает отсутствие взаимодействия гидроксиметильных групп с возможными реакционными

центрами МДК. Полученные данные по отсутствию реакционной способности МДК с формальдегидом и гидроксиметильными группами идут в разрез с результатами, представленными в [Вирпша, Бжезинский, 1973]. Так как МДК не участвует в образовании полимерной структуры, являясь инертным наполнителем, составляющие его по массе карбамид и формальдегид можно исключить из итогового мольного соотношения.

Вывод. Таким образом, масса формальдегида, принимающего участие в поликонденсационных реакциях, составит $27 - 3,3 = 23,7$ г, или 0,79 моль, а масса карбамида $60 - 13,2 = 46,8$ г, или 0,78 моль. Иначе говоря, при первоначальном мольном соотношении исходных компонентов $K : \Phi = 1 : 0,9$ в процессе череды химических превращений итоговое мольное соотношение повышается до $K : \Phi = 1 : 1,012$, что допускает образование пространственно сшитого полимера.

Библиографический список

Васильев В.В. Технологические проблемы производства синтетических смол и древесных плит // *Древесные плиты: теория и практика* / под. ред. А.А. Леоновича: 24-я Междунар. науч.-практ. конф., 17–18 марта 2021 г. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2021. С. 26–31.

Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973. 344 с.

Вьюнков С.Н. Роль карбамида при отверждении карбамидоформальдегидных смол // *Древесные плиты: теория и практика* / под. ред. А.А. Леоновича: 22-я Междунар. науч.-практ. конф., 20–21 марта 2019 г. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2019. С. 105–10.

Иванов Д.В., Екатеринбургская М.А., Калашников А.А., Печковская Д.А., Никифорова П.К., Елисеев Д.М. Использование модификаторов-отвердителей серии МО-4 как компонентов клеев из карбамидоформальдегидной смолы // *Древесные плиты: теория и практика* / под. ред. А.А. Леоновича: 24-я Междунар. науч.-практ. конф., 17–18 марта 2021 г. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2021. С. 110–117.

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 карбамидо- и меламинаформальдегидных смол. М.: Адвансед Солюшиз, 2016. 528 с.

References

Ivanov D.V., Ekaterincheva M.A., Kalashnikov A.A., Pechkovskaya D.A., Nikiforova P.K., Eliseyev D.M. Ispolzovaniye modifikatorov-otverditeley serii MO-4 kak komponentov kleyev iz karbamidofomaldegidnoy smoly. *Drevesnyye plity*:

teoriya i praktika / pod. red. A.A. Leonovicha: 24-ya Mezhdunar. nauch.-prakt. Konf. 17–18 marta 2021 g. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta. 2021, pp. 110–117. (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 melaminoformaldegidnykh smol. M.: Advansed Solyushiz. 2016. 528 p. (In Russ.)

Vasilyev V.V. Tekhnologicheskiye problemy proizvodstva sinteticheskikh smol i drevesnykh plit. *Drevesnyye plity: teoriya i praktika* / pod. red. A.A. Leonovicha: 24-ya Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. 17–18 marta 2021 g. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta. 2021, pp. 26–31. (In Russ.)

Virpsha Z., Brzezinski Ya. Aminoplasts. M.: Chemistry, 1973. 344 p. (In Russ.)

Vyunkov S.N. The role of urea in the curing of urea-formaldehyde resins. *Wood plates: theory and practice* / Ed. by A.A. Leonovich: 22nd International Scientific and Practical Conference. Conf., March 20–21, 2019. St. Petersburg: Polytech Publishing House. un-ty, 2019, pp. 105–110. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 17.05.21

Вьюнков С.Н. Отверждение карбамидоформальдегидных смол с мольным соотношением формальдегида и карбамида менее единицы // // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 238. С. 152–159. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.238.152-159

В ходе исследований установлено, что отверждение карбамидоформальдегидных смол (КФС) с образованием пространственно сшитой структуры при мольном соотношении формальдегида к карбамиду менее единицы происходит благодаря образованию инертного соединения – метилендикарбамида (МДК). Для эксперимента синтезировали лабораторную КФС (ЛКФС) по следующей схеме. На первой стадии мольное соотношение карбамид : формальдегид ($K : \Phi$) = 1 : 2. Значение pH 7,5–8. На второй стадии pH снижали до 4,2–4,5. На третьей стадии вводили дополнительный карбамид, pH 7–8, до мольного соотношения $K : \Phi = 1 : 0,9$. Синтез МДК осуществляли при мольном соотношении $K : \Phi = 1 : 0,5$. В раствор формалина (pH 3) при постоянном перемешивании вводили карбамид и добивались полного растворения последнего при 20 °С. После чего поднимали температуру реакции до 50 °С и выдерживали до образования плотного осадка. Полученный осадок промывали на бумажном фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции. Образец высушивали при 105 °С до постоянной массы. В условиях слабощелочной среды на третьей стадии синтеза при введении карбамида до мольного соотношения $K : \Phi = 1 : 0,9$ происходит формирование

монометилкарбамида, который в условиях кислотного отверждения будет реагировать, в первую очередь, с карбамидом, находящимся в значительном избытке. Это приводит к образованию МДК. Причем, последний не вступает ни в реакцию присоединения с формальдегидом, ни в реакцию конденсации с гидроксиметильными группами КФС. В результате чего МДК не участвует в образовании полимерной структуры, являясь инертным наполнителем, а составляющие его по массе карбамид и формальдегид можно исключить из итогового мольного соотношения. Таким образом, при первоначальном мольном соотношении исходных компонентов $K : \Phi = 1 : 0,9$ в процессе череды химических превращений итоговое мольное соотношение повышается до $K : \Phi = 1 : 1,012$, что допускает образование пространственно сшитого полимера.

Ключевые слова: карбаминоформальдегидная смола, мольное соотношение, олигомер, структура молекулы, карбамид, формальдегид, метилэнэфирная связь, гидроксиметильная группа.

Viunkov S.N. Curing of urea-formaldehyde resins with a molar ratio of formaldehyde to urea less than one. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2022, iss. 238, pp. 152–159 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.238.152-159

In the course of studies, it was found that the curing of urea-formaldehyde resins (UFR), with the formation of a spatially crosslinked structure, at a molar ratio of formaldehyde to urea less than one, occurs due to the formation of an inert compound – methylenediurea (MDU). For the experiment, the laboratory UFR (LUFR) was synthesized according to the following scheme. In the first stage, the molar ratio of *urea : formaldehyde* ($U : F$) = 1 : 2. The pH value is 7.5...8. At the second stage, the pH is 4,2...4,5. The third stage is the introduction of additional urea to the molar ratio $U : F = 1 : 0,9$, the pH is 7...8. The synthesis of MDU was carried out at a molar ratio of $U : F = 1 : 0,5$. Urea was introduced into the formalin solution (pH 3), with constant stirring, and the latter was completely dissolved at 20 °C. After that, the reaction temperature was raised to 50 °C, and kept until a dense precipitate was formed. The resulting precipitate was washed on a paper filter with distilled water until a neutral reaction. The sample was dried at 105 °C to a constant mass. In a slightly alkaline environment, at the third stage of synthesis, when urea is introduced to the molar ratio $U : F = 1 : 0,9$, monomethylolurea is formed, which under acidic curing conditions will react primarily with urea, which is in a significant excess. This leads to the formation of MDU. Moreover, the latter does not enter into either the addition reaction with formaldehyde or the condensation reaction with the hydroxymethyl groups of UFR. As a result, MDU does not participate in the formation of the polymer structure, being an inert filler, and its components by weight, urea and formaldehyde, can be excluded from the final molar ratio. Thus, at the initial molar ratio of the initial components $U : F = 1 : 0,9$, during a series of chemical transformations, the final

molar ratio increases to $U : F = 1 : 1.012$, which allows the formation of a spatially crosslinked polymer.

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

ВЬЮНКОВ Сергей Николаевич – ведущий инженер Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, 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. – principal engineer, PhD (Technical), St.Petersburg State Forest University. SPIN-cod 4455-2708. ORCID: 0000-0003-4053-0906.

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