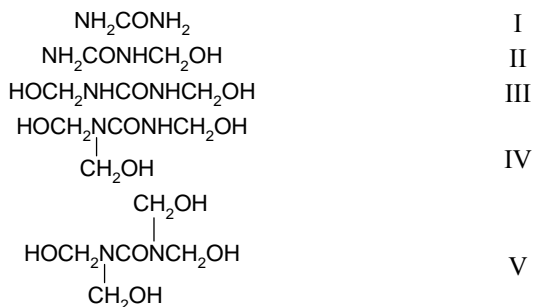


С.Н. Вьюнков

## ВЛИЯНИЕ КАРБАМИДА НА ОТВЕРЖДЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

*Введение.* Новые стандарты по токсичности ДСП, принятые в России и за рубежом, заставили ученых обратить особое внимание на изучение химических реакций, происходящих при синтезе и отверждении карбаминоформальдегидных смол (КФС). Большое число исследований в этой области позволило выявить основные закономерности взаимодействия как исходных компонентов, таких как карбамид и формальдегид, так и продуктов на их основе. Большой проблемой при изучении КФС является сложность разделения компонентов ввиду их неустойчивости во времени, а процесс обратимости реакций сводит на нет все попытки детального изучения реакционных процессов [Романов, 2016]. Формирование более полной картины происходящих изменений позволит решить основную задачу – создание условий для протекания процессов, направленных в сторону снижения токсичности готовых изделий до комфортного для пребывания человека уровня.

В исследовании применена методика суммарного определения карбамида, гидроксиметильных производных карбамида (соединения I, II, III, IV, V) в КФС. На основании полученных данных рассмотрены вероятные реакции, происходящие в процессе отверждения.



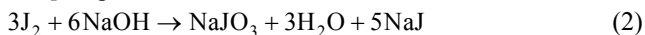
*Методика исследования.* В исследовании применяли промышленную КФС марки КФМТ15 и лабораторную КФС (ЛКФС). Синтез ЛКФС осуществляли при мольном соотношении исходных компонентов – карбамид : формальдегид 1 : 2, по следующей схеме. В реактор загружали отмеренное количество формалина, который при постоянном перемешивании

доводили раствором гидроксида натрия до pH 7–8, после чего вводили карбамид. Смесь нагревали до  $90 \pm 2$  °С и выдерживали при этой температуре 10 мин. Затем pH смеси снижали раствором хлористого аммония до pH 4,2–4,5 и продолжали процесс при  $90 \pm 2$  °С в течение 25 мин. Готовый продукт нейтрализовали раствором гидроксида натрия до pH 7,5–8,5 и охлаждали.

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



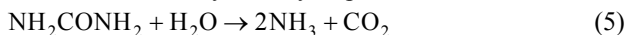
Метод суммарного определения гидроксиметильных групп и свободного формальдегида заключается во взаимодействии с йодом в щелочной среде [Кастирина, 1963] по реакциям



Избыток йода оттитровывали раствором тиосульфата натрия.

Метод определения суммарного содержания веществ I, II, III, IV, V, основан на окислении по реакции (3), приводящей к образованию карбамида. При этом присутствующий ранее в образце КФС карбамид, не связанный в реакциях с формальдегидом, устойчив в данных условиях.

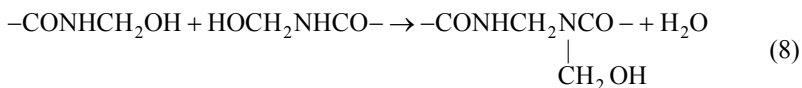
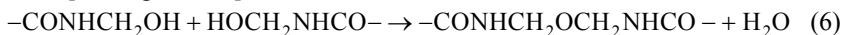
Количественное определение карбамида проводили, используя уреазно-гипохлоритный метод [Сборник инструкций, 2017], при котором уреазы гидролизует карбамид до аммиака и двуокиси углерода:



Далее аммиак определяли по его цветной реакции с гипохлоритом натрия.

Отверждение КФС проводили при 20 °С, в качестве катализатора использовался раствор шавелевой кислоты.

*Результаты исследования.* В результате исследования установлено, что при отверждении ЛКФС с мольным соотношением карбамид : формальдегид 1 : 2 происходят реакции поликонденсации, приводящие к образованию метиленаэфирных ( $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ) и метиленовых ( $-\text{CH}_2-$ ) связей [Эльберт, 1984] по механизмам:



Об этом свидетельствует снижение содержания гидроксиметильных групп (табл. 1) с 10,6 до 4,0% в процессе отверждения. Содержание свободного формальдегида изменяется мало и находится в пределах 4,1–4,6%. Следует отметить, что содержание веществ I, II, III, IV, V в результате эксперимента обнаружено в минимальном количестве, оно изменяется с 0,2% в начале процесса до 0% уже после 20 мин.

Совершенно иная ситуация наблюдается при введении в КФС с мольным соотношением карбамид : формальдегид 1 : 2 дополнительного карбамида до мольного соотношения карбамид : формальдегид 1 : 1,65 (табл. 2).

Таблица 1

**Влияние времени отверждения КФС на содержание гидроксиметильных групп, формальдегида и веществ I, II, III, IV, V**

**Influence of curing time on the content of hydroxymethyl groups, formaldehyde and substances I, II, III, IV, V**

Показатели	Содержание, % при времени тверждения, мин					
	0	10	20	30	40	50
Гидроксиметильные группы	10.6	9.6	7.7	6.9	5.5	4.0
Формальдегид	4.3	4.2	4.6	4.3	4.2	4.1
Вещества I, II, III, IV, V	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

Таблица 2

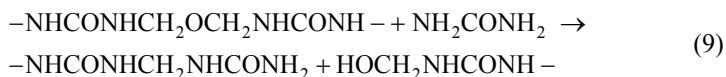
**Влияние времени отверждения КФС на содержание гидроксиметильных групп, формальдегида и веществ I, II, III, IV, V**

**Influence of curing time on the content of hydroxymethyl groups, formaldehyde and substances I, II, III, IV, V**

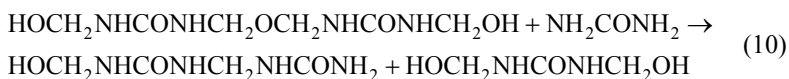
Показатели	Содержание, % при времени тверждения, мин						
	0	10	20	30	40	50	60
Гидроксиметильные группы	9.9	9.0	8.8	8.0	6.9	5.1	4.8
Формальдегид	4.2	4.0	2.7	2.6	2.8	2.6	1.9
Вещества I, II, III, IV, V	5.3	6.2	6.7	4.8	3.5	2.6	0.0

Как наглядно видно из приведенных данных, в процессе отверждения содержание веществ I, II, III, IV, V возрастает с 5,3% в начале реакции до 6,7% через 20 мин. Этот эффект связан с расщеплением под действием

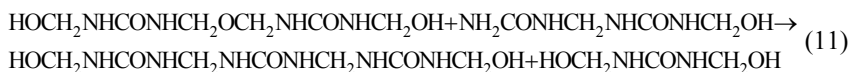
амидной группы ( $\text{NH}_2\text{CO}-$ ) карбамида, присутствующих в смоле метилэфирных связей, см. реакцию (6):



Рассмотрим на примере следующих реакций наблюдаемое увеличение количества веществ I, II, III, IV, V. На первой стадии происходит взаимодействие одной амидной группы карбамида с метилэфирной связью молекулы КФС, что приводит к образованию метиленовой связи и, в данном случае, соединения III:



После чего на второй стадии оставшаяся свободная амидная группа разрушает метилэфирную связь другой молекулы КФС с образованием еще одного соединения III:



Таким образом, одна молекула карбамида способна в результате взаимодействия с компонентами КФС к образованию двух молекул из списка соединений I, II, III, IV, V.

Уменьшение присутствия гидроксиметильных групп с 9,9 до 4,8% также описывается вышеприведенными реакциями, а наблюдаемая небольшая их стабильность (около 9%) обусловлена связыванием формальдегида карбамидом и образованием гидроксиметильных групп. Это подтверждается изменением содержания формальдегида с 4,2 до 2,7%.

В качестве примера можно привести следующее взаимодействие:



Причем, после расходования реакционноспособных центров карбамида по реакции присоединения с формальдегидом количество последнего стабилизируется на уровне 2,6–2,8 %.

Проведение эксперимента по отверждению промышленной смолы КФМГ15 позволило установить, что содержание веществ I, II, III, IV, V сначала возрастает с 17,4% в начале реакции до 22,2% через 20 мин (что подтверждает результаты предыдущего эксперимента), после чего снижается до 0% (табл. 3).

Таблица 3

**Влияние времени отверждения КФМТ15 на содержание гидроксиметильных групп, формальдегида и веществ I, II, III, IV, V**

**Influence of curing time on the content of hydroxymethyl groups, formaldehyde and substances I, II, III, IV, V**

Показатели	Содержание, % при времени отверждения, мин					
	0	10	20	30	40	50
Гидроксиметильные группы	12.0	9.6	8.4	7.3	4.8	2.7
Формальдегид	0.1	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3
Вещества I, II, III, IV, V	17.4	20.0	22.2	13.8	4.3	0.0

*Выводы.* Процесс отверждения смол с различным мольным соотношением в системе карбамид : формальдегид идет по разным направлениям. Так, при мольном соотношении карбамид : формальдегид 1 : 2 взаимодействие направлено в сторону равномерного снижения содержания гидроксиметильных групп, приводящего к образованию метиленэфирных и метиленовых связей между молекулами. Наличие в структуре смолы большого количества групп иминных групп ( $-NH-$ ) не приводит к образованию веществ I, II, III, IV, V. Доказано, что введение в смолу с мольным соотношением карбамид : формальдегид 1 : 2 дополнительного карбамида способствует за счет присутствия у последнего амидных групп ( $NH_2-CO-$ ) разрушению присутствующих метиленэфирных связей (реакция 9), образованию метиленовых связей и дополнительного количества веществ I, II, III, IV, V (реакции 10, 11). При этом происходит и реакция присоединения формальдегида к карбамиду с образованием гидроксиметильных производных карбамида.

### Библиографический список

*Кастерина Т.Н., Калинина Л.С.* Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат, 1963. 288 с.

*Романов Н.М.* Химия карбамидо- и меламиноформальдегидных смол. М.: Адвансед Солюшиз, 2016. 528 с.

Сборник инструкций / Научно-производственный центр «ЭКОСЕРВИС». М., 2017. 84 с.

*Эльберт А.А.* Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 224 с.

## References

*Kosterina T.N., Kalinina L.S.* Chemical methods for the study of synthetic resins and plastics. M.: Goshimizdat, 1963. 288 s. (In Russ.)

*Romanov N. M.* Chemistry urea – and melamine-formaldehyde resins. M.: Advanced solutions, 2016. 528 s. (In Russ.)

Collection of instructions / research and production center «ECOSERVICE» M., 2017. 84 s. (In Russ.)

*Elbert A.A.* Chemical technology of particle Board. M.: Lesn. prom-st', 1984. 224 s. (In Russ.)

*Материал поступил в редакцию 17.10.2018 г.*

---

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

Отверждение карбамидоформальдегидных смол с различным мольным соотношением в системе карбамид : формальдегид протекает по разным механизмам. Так, при мольном соотношении карбамид : формальдегид 1 : 2 процесс отверждения направлен в сторону образования межмолекулярных связей – метиленовых и метиленэфирных, о чем свидетельствует снижение содержания гидроксиметильных групп. Введение в смолу карбамида до мольного соотношения карбамид : формальдегид 1 : 1,65 приводит к деструкции метиленэфирных связей под действием амидных групп карбамида, формированию на их месте метиленовых мостиков, образованию мономерных продуктов, которые включают в себя карбамид и его гидроксиметильные производные.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола, карбамид, формальдегид, гидроксиметильная группа, отверждение, метиленовая связь, метиленэфирная связь.

**Viunkov S.N.** The effect of urea on the curing of urea formaldehyde resins. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicoskoj Akademii*, 2019, is. 226, pp. 155–161 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.155-161

Curing of urea-formaldehyde resins with different molar ratio in the system urea : formaldehyde flows through different mechanisms. Thus, at a molar ratio of urea : formaldehyde 1 : 2, the curing process is directed towards the formation of intermolecular bonds – methylene and methylene-ether, as evidenced by a decrease in the content of hydroksimethyl groups. The introduction of urea into the resin to the molar ratio urea : formaldehyde 1 : 1.65 leads to the destruction of methylene-ether

bonds under the action of amide groups of urea, the formation of methylene bridges in their place, the formation of monomer products, which include urea and its hydroxymethyl derivatives.

Key word: urea-formaldehyde resin, urea, formaldehyde, hydroxymethyl group, curing, methylene bond, methylene-ether bond.

---

**ВЬЮНКОВ Сергей Николаевич** – ведущий инженер Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

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.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: a\_tv@list.ru