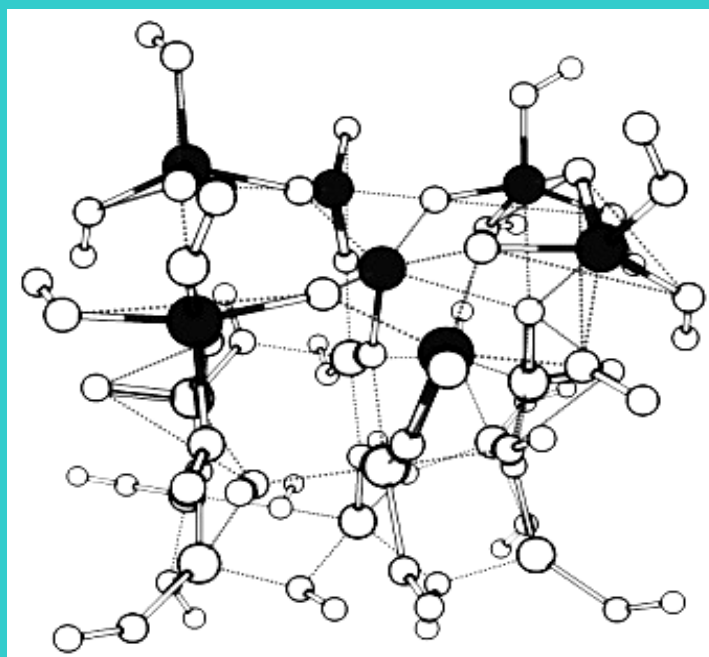


Міністерство освіти і науки України

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

КАРБАМІДО- І МЕЛАМІНОФОРМАЛЬДЕГІДНІ ОЛІГОМЕРИ

Навчальний посібник



Івано-Франківськ

2022

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Кафедра органічної та аналітичної хімії

Хома М. І.

Федорченко С. В.

КАРБАМІДО- І МЕЛАМІНОФОРМАЛЬДЕГІДНІ ОЛІГОМЕРИ

Навчальний посібник

Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 41640 , від 04.01. 2012 р., державним департаментом інтелектуальної власності МОН України

Івано-Франківськ
2008

Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і меламіноформальдегідні олігомери. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, 2008. – 156 с.

РЕЦЕНЗЕНТИ: доцент кафедри аналітичної хімії Національного університету "Львівська політехніка", к.х.н. **Цюпко Ф.І.**;
доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені В. Стефаника, к.т.н. **Беженар В.П.**

У посібнику викладено основні положення теорії утворення карбамідоформальдегідних і меламіноформальдегідних олігомерів (смол), технології одержання смол і виготовлення матеріалів на їх основі, переробка та застосування карбамідоформальдегідних смол (КФС) і меламіноформальдегідних смол (МФС) в промисловості та побуті.

Розглянуто теоретичні аспекти реакцій карбаміду, меламіну та інших сполук, що містять групи амідного типу з формальдегідом, характерні закономірності їх проходження, механізми і кінетика найважливіших реакцій процесу смолоутворення, насамперед поліконденсації під впливом кислотно-основних каталізаторів та затвердження аміносмола. Значна увага приділена впливу різних чинників на перебіг основних реакцій процесу утворення смол, зокрема регулювання вмісту метилोल- і метиленпохідних та досягнення потрібного ступеня їх поліконденсації, формування метиленових, диметиленетерних та інших зв'язків на стадії одержання, переробки та затвердження смол. Наведено відомості про способи стабілізації та пластифікації аміносмола. Висвітлено найпоширеніші промислові методи одержання сировинних реагентів для синтезу КФС і МФС, їх фізичні і хімічні властивості. Широко розглянуто технології одержання карбамідоформальдегідних смол, клеїв на їх основі, виготовлення пресматеріалів, шаруватих пластиків і лакових аміносмола, їх переробка і особливості використання в найбільш перспективних сферах застосування.

Навчальний посібник рекомендований для студентів вищих навчальних закладів, які вивчають хімію та технологію аміновмісних полімерів, а також для практичної роботи спеціалістів-технологів.

Khoma M.I., Fedorchenko S.V. Urea- and melamine-formaldehyde oligomers. The educational textbook. – Ivano-Frankivsk: VDV CIT Prycarpathian National University named after V.Stefanyk, 2008. – 156 p.

The educational textbook is recommended for students of High Schools studying chemistry and technology of polymers. There are stated main principles of forming urea- and melamineformaldehyde oligomers (resins, UFR and MFR) theory in this text-book, technology of their getting and making the materials on their base, the processing and using of aminoplastics in industry and everyday life.

It is looked at the theoretical aspects of carbamide reactions, melamine and other compounds, that contain, the amides type groups with formaldehyde, the typical conformity of their origin mechanism and cinetics of the process reactions of resin-forming, first of all, polycondensation under the influence of catalysts of the aminoresins confirmation. The considerable attention is granted to the influence of different factors on the course of the main of aminiresins forming process, among their number, the regulation of methylolderivatives accommodation of necessary degree of their polycondensation, formulation of methylen and dimethylenethered and other contacts on the stage of getting, processing and confirmation of resins. It is given the information about the methods of aminoresins stabilization and plasticization. It is lighted up the widest industrial methods of raw materials reagents getting for UFR and MFR synthesis, their physical and chemical properties. It widly looked at the technology of urea-formaldehyde-resins grtting, the glues on their base, making the press-materials laminated plastics and enamel aminoresins, their processing and long-term spheres of aminoresins getting on the non-formaldegide polymers base from carbamide and its derivatives.

Друкується відповідно до рішення Вченої ради Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені В.Стефаника, протокол №6 від 6 травня 2008 року.

Зміст

Вступ	7
РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ АМІНОПЛАСТІВ	9
1.1. Карбамід	9
1.2. Тіокарбамід	13
1.3. Диціандіамід	14
1.4. Меламін	15
1.5. Гуанаміни	20
1.6. Ціанурова кислота	21
1.7. Гуанідин	22
1.8. Уретани і амід	23
1.9. Формальдегід і формалін	24
1.10. Гексаметилентетрамін	28
РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ УТВОРЕННЯ АМІНООЛІГОМЕРІВ (АМІНОСМОЛ)	29
2.1. Поліконденсація карбаміду з формальдегідом	29
2.1.1. Реакція приєднання формальдегіду до карбаміду	30
2.1.2. Реакція конденсації метилольних груп	35
2.1.3. Будова продуктів поліконденсації карбаміду з формальдегідом	42
2.1.4. Отримання карбамідоформальдегідних смол	48
2.2. Поліконденсація меламіну з формальдегідом	58
2.2.1. Реакція приєднання формальдегіду до меламіну	58
2.2.2. Реакції конденсації метилольних груп	62
2.3. Поліконденсація тіокарбаміду з формальдегідом	63
2.4. Поліконденсація диціандіаміду з формальдегідом	65
2.5. Поліконденсація ціанурової кислоти з формальдегідом	66
2.6. Поліконденсація гуанідину з формальдегідом	67
2.7. Аніліноформальдегідні полімери	68
2.8. Безформальдегідні полімери на основі амідів	69

РОЗДІЛ 3. ЗАТВЕРДЖУВАЧІ АМІНОСМОЛ	71
3.1. Стабілізація смоли	73
3.2. Вільні кислоти	75
3.3. Затверджувачі, що активізуються в умовах переробки	77
РОЗДІЛ 4. ПЛАСТИФІКАЦІЯ АМІНОСМОЛ	82
4.1. Еластифікація аміносмола	82
4.2. Пластифікація, що збільшує текучість смоли	86
РОЗДІЛ 5. КЛЕЇ НА ОСНОВІ АМІНОСМОЛ	89
5.1. Клеї на основі карбамідних смол	89
5.1.1. Отримання карбамідних клеїв	90
5.1.2. Стабільність карбамідних клеїв	94
5.1.3. Види карбамідних клеїв і їх властивості	95
5.1.4. Затвердження карбамідних клеїв	97
5.1.5. Наповнювачі для карбамідних клеїв	100
5.2. Клеї на основі мелаїноформальдегідних смол	101
РОЗДІЛ 6. ЗАСТОСУВАННЯ АМІНОПЛАСТІВ	103
6.1. Пресматеріали на основі аміносмола	103
6.1.1. Сировина для виробництва пресматеріалів на основі аміносмола	103
6.1.2. Технологія виробництва пресматеріалів на основі аміносмола	106
6.1.3. Застосування пресматеріалів на основі аміносмола	108
6.2. Шаруваті пластики на основі аміносмола	109
6.2.1. Сировина для отримання шаруватих пластиків	111
6.2.2. Просочування основи	113
6.2.3. Пресування і обробка шаруватих пластиків	114
6.2.4. Застосування шаруватих пластиків	116
6.3. Лакові аміносмоли	116
6.3.1. Етерифікація аміносмола	117
6.3.2. Одержання лакових аміносмола	119
6.3.3. Властивості лакових аміносмола	122
6.3.4. Пластифікація лаків на основі аміносмола	123

6.3.5. Розчинники для лакових аміносмол	125
6.3.6. Забарвлювання і пігментування лаків на основі аміносмол	126
6.3.7. Затвердження аміносмол	127
6.3.8. Одержання і властивості покриттів	129
6.3.9. Застосування лакових аміносмол	131
6.4. Застосування аміносмол в паперовій, текстильній та інших галузях промисловості	133
6.4.1. Застосування аміносмол в паперовій промисловості	135
6.4.2. Застосування аміносмол в текстильній промисловості	138
6.4.3. Застосування аміносмол в металургії	142
6.4.4. Застосування аміносмол в шкіряній промисловості	143
6.5. Пінопласти на основі аміносмол	144
6.5.1. Одержання пінопластів на основі аміносмол	144
6.5.2. Властивості пінопластів на основі аміносмол	145
6.5.3. Застосування пінопластів на основі карбамідних смол	146
6.6. Іонообмінники на основі аміносмол	147
6.6.1. Іонообмінники на основі меламінових аміносмол	148
6.6.2. Іонообмінники на основі гуанідинових аміносмол	148
6.6.3. Застосування іонообмінників на основі аміносмол	149
Питання для самоконтролю з курсу “Амінопласти”	150
Літературні джерела	154

Вступ

Амінопластами називають всі смоли і пластмаси, які отримують на їх основі, якщо смоли є продуктами реакції сполук, що містять аміногрупи $R-NH_2$, з альдегідами $R'-CHO$, найчастіше з формальдегідом. Основними аміноскладниками смол є карбамід і меламін. Інші аміносполуки, як наприклад, бензогуанамін, анілін, вживаються в обмеженому обсязі.

Завдяки низькій вартості, багатій сировинній базі та виключно цінним технічним і фізико-хімічним властивостям, виробництво карбамідоформальдегідних олігомерів (смол) має важливе практичне значення. Основними перевагами карбамідоформальдегідних смол є: низька в'язкість при високій концентрації і температурі, стабільність при зберіганні, що забезпечує можливість регулювання в'язкості, значна адгезійна здатність, велика швидкість затвердження, висока міцність клейового шва, безбарвність, світлостійкість, твердість, високий дуговий опір.

Поліконденсаційні полімери були першими промисловими високомолекулярними сполуками. Промислове виробництво амінопластів розпочалось в 1920 році, і полягало головним чином в отриманні литих карбамідоформальдегідних смол – органічного скла. В 1935 році можливість отримання дешевого меламіну забезпечила розвиток промислового виробництва матеріалів на основі меламіноформальдегідних олігомерів (смол). Згодом, з освоєнням полімеризаційних методів одержання полімерів, на перше місце вийшли саме ці полімери. Однак промисловість виробництва поліконденсаційних полімерів продовжувала успішно розвиватися, про що можна свідчити за тим фактом, що за обсягом випуску тільки амінопластів зростання подвоювалось кожні десять років. Сьогодні аміносмоли входять до десятка найпоширеніших полімерів.

На даний час половина всього світового виробництва термореактивних смол припадає на КФС і МФС. У 2010 році в США, Канаді, Мексиці, Західній Європі, Японії і інших країнах Азії було вироблено і спожито близько 9,5 мільйонів тонн аміносмол. Приріст світового виробництва аміносмол в останні

роки складає приблизно 3,6 % на рік в залежності від загального стану економіки регіону. Найбільше в світі з аміносмола виробляють карбамідоформальдегідних, меламіноформальдегідних смол та карбамідо-меламіноформальдегідних смол, які є їх сумішшю або співполімером. Основними виробниками аміносмола є США, Японія, Німеччина і Росія. В деревообробній промисловості, яка є найважливішою областю застосування аміносмола, використовується приблизно 85 % випуску карбамідоформальдегідних смол, і тільки 15 % – фенолоформальдегідних. Клеї на основі КФС в дуже великих кількостях використовуються у виробництві деревинно-стружкових і деревинноволокнистих плит, фанери і меблів. Тому попит на КФС залежить в основному від продуктивності деревообробної і будівельної промисловості.

Відомими європейськими виробниками якісних карбамідоформальдегідних смол є компанії „Bison” (Німеччина), „Chimar Hellas S.A.” і „Sapemus” (Греція), „British Industrial Plastics” (Великобританія), „Krona Pol.” (Польща), „Achema” (Литва) та ряд інших компаній. Карбамідоформальдегідні смоли різних марок пропонують цілий ряд підприємств СНД. Велику потужність виробництва мають ФГУП „Завод им. Я.М.Свердлова” (350 тис. тонн/рік), ЗАТ „Томский нефтехимический завод” (потужність 200 тис. тонн/рік), „Тольятти-Азот”, АТ „Акрон”, „Карпатнафтохім” (40 тис. тонн/рік, Калуш), підприємства в Горлівці, Рубіжному, Новгороді.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ АМІНОПЛАСТІВ

1.1. Карбамід

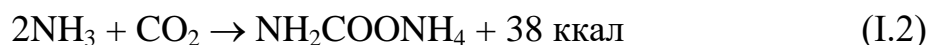
Методи одержання

Карбамід NH_2CONH_2 – перша органічна сполука, одержана шляхом синтезу з неорганічних речовин. Карбамід був відкритий в 1775 р. Рунеллом, у 1828 р. Веллер одержав його ізомеризацією ціанату амонію при нагріванні:

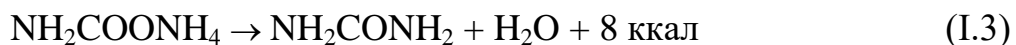


Виробництво карбаміду в промисловому масштабі було налагоджено в 1920–1925 рр. Ця дешева сполука знайшла широке застосування в ряді галузей промисловості – передусім як добриво для сільського господарства, пізніше – у виробництві пластмас.

Єдиний промисловий метод одержання *карбаміду* полягає в синтезі із аміаку і діоксиду вуглецю. Виробництво проводиться безперервним способом. Зріджені аміак і діоксид вуглецю взаємодіють впродовж 2 год в автоклаві під тиском 110-400 кгс/см². Спочатку утворюється *карбамат амонію*, причому температура реакційної суміші зростає до 135–150 °С:



При цій температурі відбувається розкладання карбамату амонію із виділенням води і утворенням карбаміду:



Обидві реакції зворотні. Вихід продукту збільшується із підвищенням тиску. Швидкість реакції зростає із температурою, однак температура реакції не повинна перевищувати 210 °С. Це спричинено необхідністю зберігання реакційної маси в рідкому стані, а також прагненням уникнути підвищення тиску. За один цикл використовується 40–60 % вихідної сировини. Реакційна суміш після дроселювання надходить в дистиляційну колону, де відбувається розклад карбамату амонію, який не прореагував. Непрореаговані гази, а також гази, що утворилися внаслідок розкладу карбамату амонію, після дистиляції

повертаються у виробничий процес. Рідка маса, що залишилася, містить близько 80 % карбаміду. Карбамід викристалізують, центрифугують і сушать. Отриманий готовий продукт є *технічним карбамідом*. Для виробництва пластмас використовується *кристалічний карбамід*, отриманий перекристалізацією технічного продукту із води.

Основні труднощі в процесі синтезу карбаміду пов'язані з сильною корозією апаратури під дією реакційної суміші. Поява нових конструкційних матеріалів дала змогу успішно подолати ці проблеми.

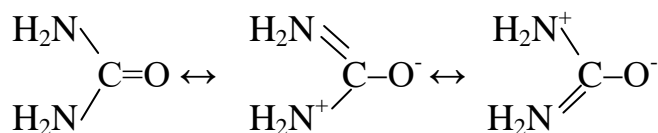
Карбамід переважно виробляється в кристалічному або гранульованому виді. При переробці на місці отримання карбамід може використовуватись і у вигляді концентрованого водного розчину (наприклад, 70 %-вого).

Фізичні властивості

Загальноприйнятою формулою *карбаміду* вважається наступна:



Карбамід існує і в поляризованій формі, в якій обидва атоми азоту рівноцінні:



Резонансна іонна форма карбаміду існує разом з нейтральними формами у кількості 20–30 % як в розчині, так і в кристалічному стані. Карбамід кристалізується в системі тетрагона, утворюючи безколірні кристали у формі довгих, тонких, порожнистих призм.

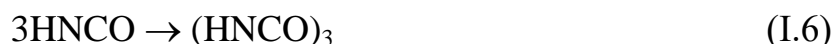
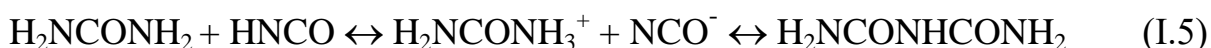
Хімічні властивості

Карбамід – це слабка одновалентна основа із константою дисоціації $K_d = 1,5 \cdot 10^{-14}$ (при температурі 21 °C). Солі карбаміду стійкі до дії більшості кислот, причому нітрати і оксалати погано розчинні у воді. У розчині кислот і основ карбамід *гідролізується* до NH_3 і CO_2 . Карбамід утворює багато сполук, із яких практичне значення мають передусім адукти із аліфатичними парафінами – *клатрати*, що використовуються для розділення лінійних і

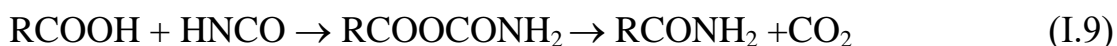
розгалужених аліфатичних вуглеводнів. Аліфатичні ланцюги парафіну в таких сполуках заповнюють канали, утворені молекулами карбаміду в кристалі.

Карбамід, який використовується для виробництва смол, повинен бути досить чистим, щоб в процесі конденсації не відбувалися побічні реакції. Карбамід, що зберігається в невідповідних умовах (вогкість, підвищена температура), може піддаватися змінам, при цьому утворюються шкідливі продукти розпаду, наприклад ціанат амонію (ізомеризація), карбонат амонію (гідратація), біурет, ціанурова кислота (термічний розклад) і т.п.

Нагрітий вище температури плавлення карбамід *ізомеризується* в *ціанат амонію*, після чого розкладається на *аміак* і *ізоціанову* кислоту, яка, взаємодіючи із карбамідом, утворює *біурет* або ізомеризується в *ціанурову* кислоту:



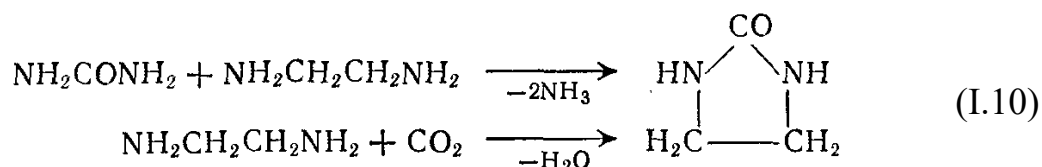
Ізоціанова кислота, що утворюється, є дуже реакційноздатною сполукою (два подвійні зв'язки), і може реагувати *in statu nascendi* із протонодонорними сполуками за типовою для ізоціанатів схемою, з приєднанням протону і утворенням амідного похідного:



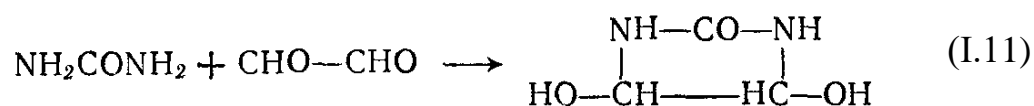
При *нагріванні* карбаміду із гліколями і спиртами, починаючи від бутилового і вище, отримують уретани і діуретани, які можуть служити вихідною сировиною для синтезу карбамідних смол. Таким ж способом можна отримати алофанати. Реакцію прискорюють додаванням солей металів, наприклад, ацетату алюмінію, хлориду цинку і інших, а також іонів водню.

Представляють інтерес реакції амінів із карбамідом, що дозволяють одержати амідні похідні, в тому числі ВМС.

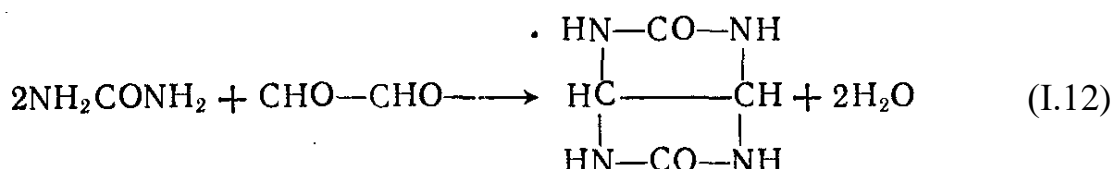
Похідні карбаміду. Відомо багато похідних карбаміду, в яких заміщені один або два атоми водню. Ці сполуки найчастіше використовуються для виробництва смол, апретів для тканин, і рідше – у виробництві лакових смол. До них відносяться: *етиленкарбамід*, який одержують із етилендіаміну і карбаміду або CO₂:



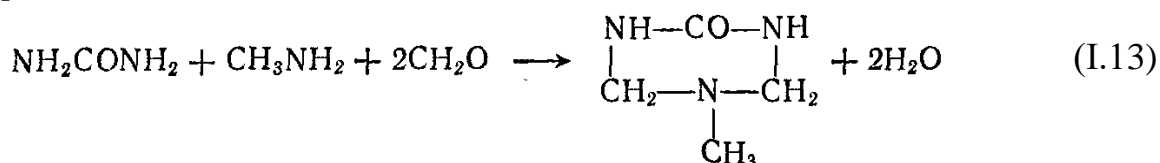
діоксіетиленкарбамід, який одержують з карбаміду і гліоксалу:



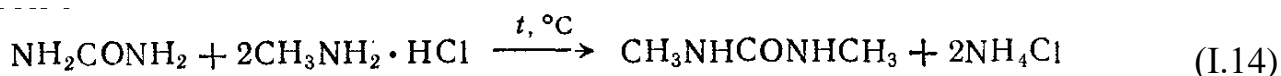
ацетилендикарбамід:



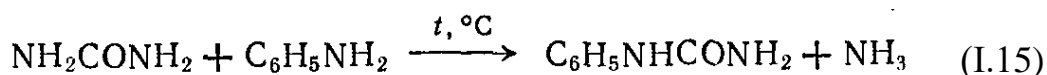
метилтриазон і інші алкілтриазони



диметилкарбамід:



фенілкарбамід:



Заміщення двох перших атомів водню в карбаміді запобігає розкладанню і пожовтінню продуктів його взаємодії із формальдегідом, а також збільшує стабільність виготовлених на їх основі апретів при пранні і вибілюванні.

1.2. Тіокарбамід

Методи одержання

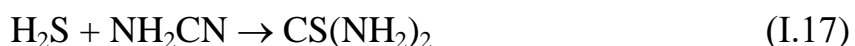
Тіокарбамід був отриманий Клаузом в 1873 р. Для одержання тіокарбаміду в основному використовуються два способи:

1. Ізомеризація роданіду амонію, який отримують при очищенні коксових газів. При нагріванні роданіду впродовж декількох годин при 140–170 °С досягається рівновага при вмісті в реакційній суміші 25 % тіокарбаміду:



Тиск не впливає на хід реакції. Подвійна сіль тіокарбаміду і роданіду екстрагується водою, а очищення здійснюється перекристалізацією.

2. Взаємодія ціанаміду із сірководнем. У водну суспензію ціанаміду кальцію вводять CO_2 або H_2SO_4 , при цьому виділяється вільний ціанамід, який після фільтрації осадженої солі обробляють при слабкому нагріванні сульфідом амонію або сірководнем:



На практиці застосовують численні модифікації цього процесу. Тіокарбамід можна очистити сублимацією у вакуумі.

Фізичні і хімічні властивості

Тіокарбамід – біла кристалічна сполука із структурою, подібною до структури карбаміду. Він рідко використовується для виробництва пластмас, тому що характеризується високою корозійною активністю (сліди H_2S) і відносно високою вартістю. Дані про розчинність тіокарбаміду у воді приведені нижче:

Температура °С.....	0	20	40	60	80
Розчинність, г/100 г води.....	5,4	14,4	33,0	71,0	142,0

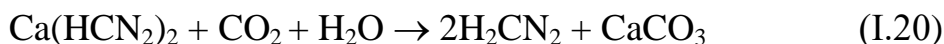
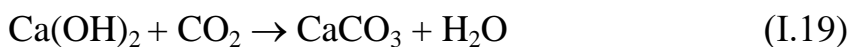
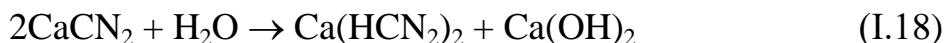
Тіокарбамід *розчиняється* в розчині роданіду амонію та спирті і не розчиняється в етері. Він утворює адукти із парафінами, однак, на відміну від карбаміду, головним чином із розгалуженими аліфатичними або цикло-аліфатичними сполуками. З кислотами тіокарбамід утворює солі, але не так легко, як карбамід. Хімічна будова тіокарбаміду подібна до будови карбаміду.

1.3. Диціандіамід

Дициандіамід (димер ціанаміду) є сировиною для виробництва дициандіамідоформальдегідних смол, які мають обмежене застосування. Найбільше значення дициандіамід має як сировина для синтезу меламіну.

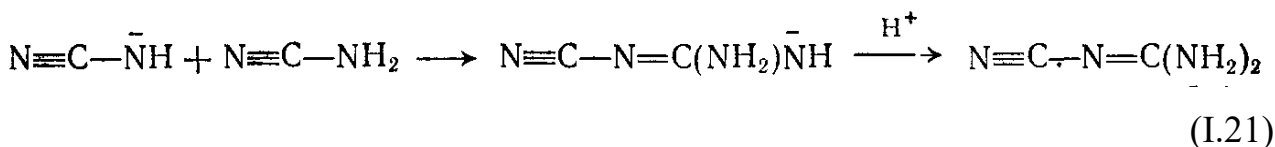
Методи одержання

У промисловості *диціандіамід* отримують із ціанаміду кальцію. На суспензію ціанаміду кальцію у воді діють CO_2 або H_2SO_4 , осаджений карбонат або сульфат кальцію відфільтровують, і отримують розчин ціанаміду:



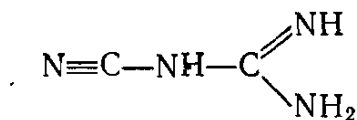
Фізичні і хімічні властивості

Ціанамід (т. пл. 43–44 °С) володіє високою реакційною здатністю, легко полімеризується і гідролізується. Напрямок реакції залежить від величини рН. Димеризація із утворенням диціандіаміду відбувається перш за все в лужному середовищі, найшвидше при рН 9,6–9,8:

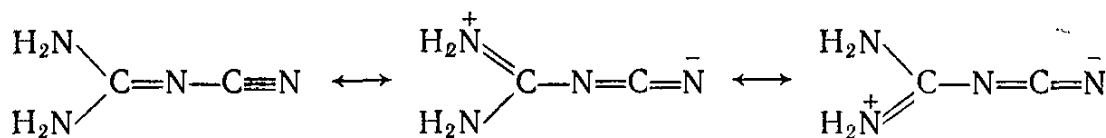


При 100 °С реакція протікає впродовж 25 хв. Продукт згущують у вакуумі, кристалізують, центрифугують і сушать.

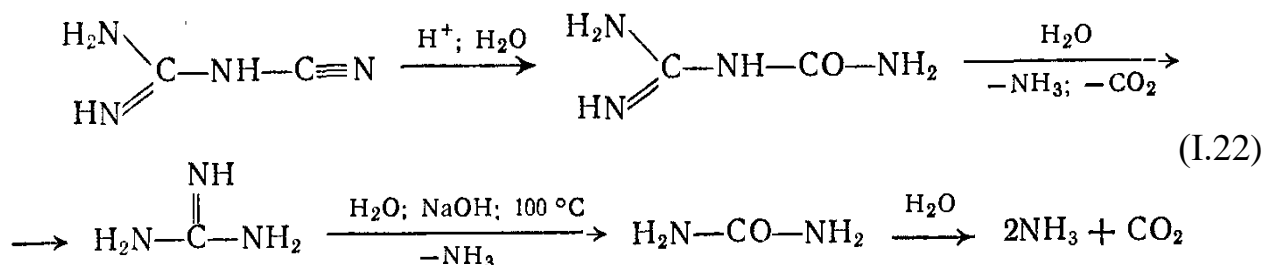
Класична структурна формула *диціандіаміду* :



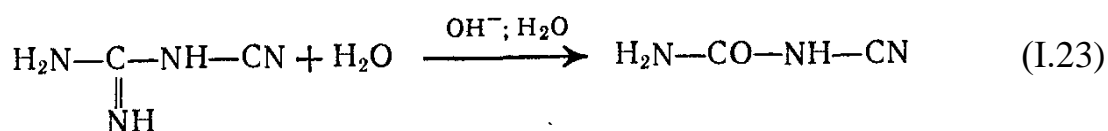
Рентгенівські дослідження підтвердили існування трьох резонансних структур:



Диціандіамід має амфотерний характер. Константа його кислотної дисоціації $k_d=6 \cdot 10^{-15}$, а основної дисоціації – $3 \cdot 10^{-15}$. Це негігроскопічні безколірні моноклінні кристали. Сухий диціандіамід стабільний аж до температури плавлення (207–209 °С). У водному розчині при температурі вище 80 °С він частково *гідролізується* із утворенням диціандіамідину і гуанідину :



Кислоти прискорюють процес розкладання диціандіаміду. У лужному середовищі утворюється ціанкарбамід:



1.4. Меламін

Методи одержання

Уперше *меламін* був отриманий Лібіхом в 1834 р. при нагріванні хлориду амонію з роданідом калію. Практичний інтерес до нього зріс лише після 1940 р., коли був розроблений промисловий метод його виробництва із ціанаміду кальцію через диціандіамід, і він знайшов застосування у виробництві пластмас.

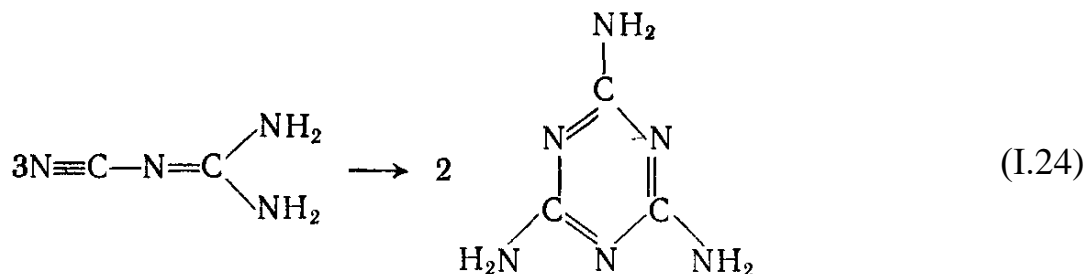
Відомі два основні методи промислового одержання меламіну. Синтез на основі диціандіаміду використовується до цих пір. Однак останнім часом набирає поширення економічніший метод одержання меламіну із карбаміду.

1. Методи одержання меламіну з диціандіаміду можна розділити на дві групи:

- методи без використання тиску, простіші за апаратним оформленням, але використовуються рідко, бо ними отримують сильно забруднений продукт;

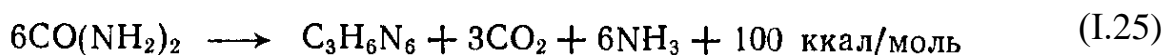
- методи з використанням тиску, якими отримують досить чисті продукти з великим виходом.

При нагріванні диціандіаміду до температури плавлення він миттєво *полімеризується* з утворенням меламіну:



Реакція полімеризації супроводиться виділенням великої кількості тепла. Температура реакційної суміші підвищується інколи до 400 °С, при цьому утворюється велика кількість побічних продуктів, серед яких продукти дезамінування меламіну типу *меламу* (C₆H₉N₁₁), *мелему* (C₆H₆N₁₀) і *мелону* (C₆H₃N₉), атакож аміаку. Збільшення виходу і чистоти меламіну досягають, проводячи реакцію при підвищеному тиску. Доцільно використовувати розчинники: наприклад, в метанолі, насиченому аміаком, реакцію можна проводити при 150 °С і тиску 30 кгс/см². При використанні рідкого аміаку як розчинника диціандіаміду, процес проводиться при 160–200 °С і тиску 85–100 кгс/см². Вихід меламіну при цьому досягає 100 %. Меламін фільтрують, промивають і перекристалізують з гарячої води.

2. Метод виробництва меламіну з карбаміду розроблений в 1943 р., його можна представити схемою:



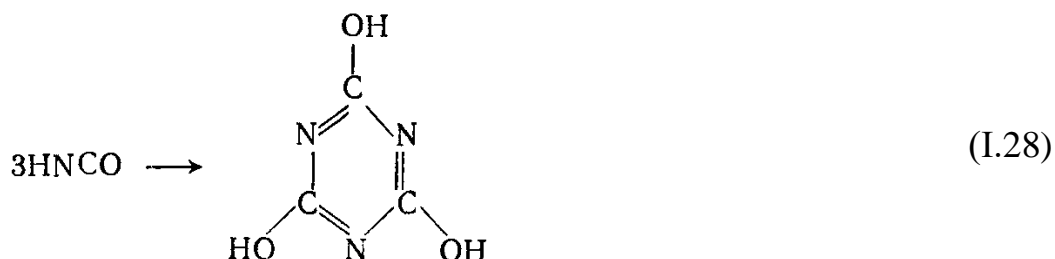
На першій стадії, після розплавлення, відбувається ізомеризація карбаміду в *ціанат амонію* з наступним розкладом за схемою:



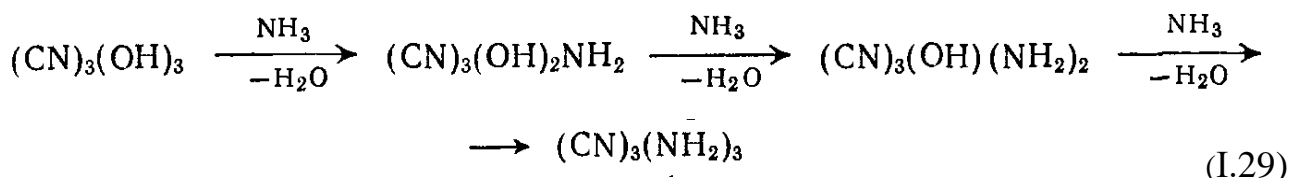
Ізоціанова кислота взаємодіє із карбамідом, утворюючи *біурет*:



Ця реакція, яка протікає в одному напрямі при низьких температурах, стає зворотною при температурі вище 200 °С. Ізоціанова кислота тримеризується в ціанурову кислоту:

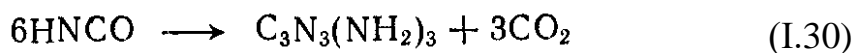


Ціанурова кислота при 250–400 °С під впливом аміаку (виділяється під час реакції або вводиться додатково) перетворюється послідовно в амелід, амелін і меламін:



Вихід меламіну зменшується із збільшенням тривалості реакції і зростає з підвищенням тиску, досягаючи 97 %. Оптимальна температура реакції 300–400 °С при тиску 200–300 кгс/см².

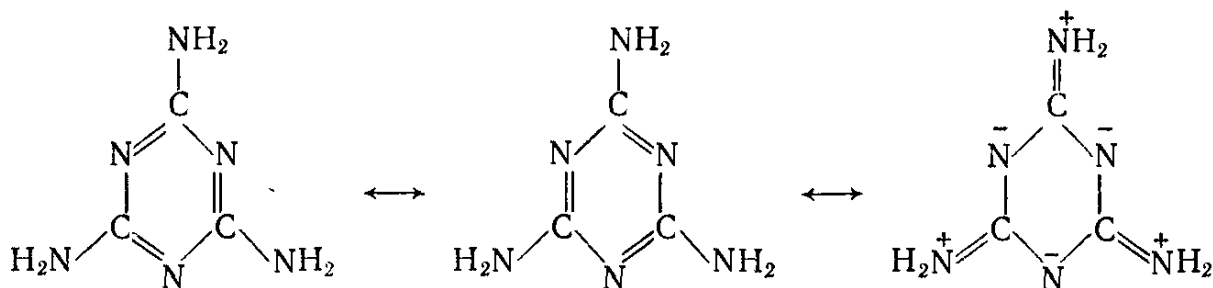
Розроблений безперервний метод синтезу меламіну з карбаміду без використання тиску. На першій стадії реакції (при 350 °С) в реактор вводять карбамід і аміак. Реакція протікає в киплячому шарі, при цьому утворюється ізоціанова кислота. На другій стадії ізоціанову кислоту пропускають над каталізатором при температурі 450–470 °С, і вона перетворюється на меламін:



Після охолодження виходить водна суспензія меламіну, з якої шляхом центрифугування, промивання і висушування виділяється продукт з чистотою 99,9 %. Можна провести його перекристалізацію з гарячої води у вигляді безбарвних моноклінних кристалів або при потребі очистити сублімацією в інертному середовищі.

Фізичні і хімічні властивості

Меламін є 2,4,6-триаміно-1,3,5-триазином. Всі зв'язки C–N в меламіні є рівнозначними, що свідчить про наявність резонансу між всіма структурами:



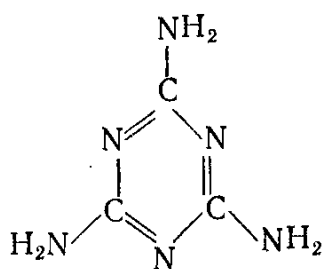
Структура меламіну у водному розчині змінюється із зміною рН середовища. В кислому середовищі меламін знаходиться в діаміноімінній формі.

Меламін – це слабка двовалентна основа. При 25 °С константи його дисоціації рівні $1,1 \cdot 10^{-9}$ і $1 \cdot 10^{-14}$. При взаємодії із кислотами він утворює солі, які легко гідролізуються у присутності води. Слаборозчинними є сульфат, форміат, пікрат і ціанурат меламіну. Форміат і ціанурат можна застосовувати для кількісного визначення меламіну.

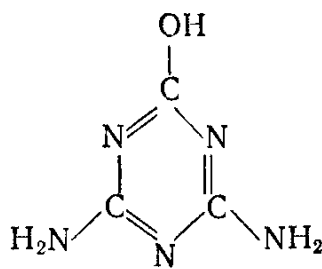
Для виробництва смол суттєво, щоб меламін містив по можливості мінімальну кількість домішок, і особливо продуктів гідролізу і дезамінування.

Продукти гідролізу і дезамінування меламіну

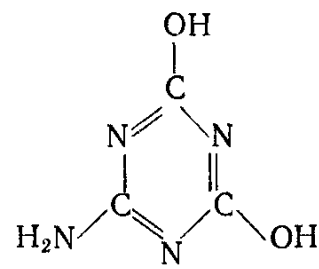
Під час лужного гідролізу меламіну, наприклад, при кип'ятінні його у водному розчині NaOH, аміногрупи заміщуються гідроксильними, і виділяється аміак. При цьому утворюються амелін і невеликі кількості амеліду.



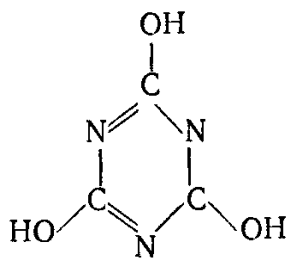
Меламін



Амелін



Амелід



Ціанурова кислота

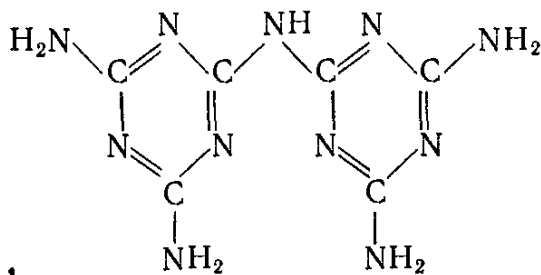
Амелін можна також отримати розплавленням суміші карбаміду з диціандіамідом (2:1) впродовж 1 год при температурі не вище за 170 °С і наступним розчиненням розплаву в 10 %-вому розчині NaOH; осад після нейтралізації 10 %-вою HCl фільтрують. Меламін, що випав в осад, відокремлюють, а при потребі очищують перекристалізацією із гарячої води.

Амелід можна отримати шляхом гідролізу меламіну (1 ваг. ч.) в концентрованій H₂SO₄ (2 ваг. ч.) впродовж 6 год при 150 °С.

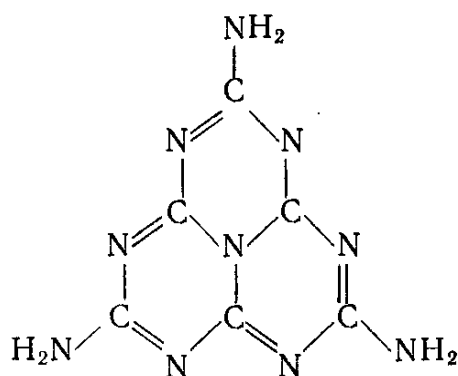
Ціанурова кислота утворюється при обережному окисненні меламіну, наприклад, азотною кислотою.

Всі ці продукти гідролізу меламіну є білими кристалічними речовинами, нерозчинними у воді. Амелін і частково амелід використовуються для отримання смол конденсацією із формальдегідом, однак вони володіють гіршими властивостями, ніж меламінові смоли, через меншу реакційну здатність і наявність гідроксильних груп.

При *нагріванні* меламіну вище температури плавлення відбувається дезамінування і конденсація триазинових кілець. Ступінь дезамінування залежить від тривалості і інтенсивності нагрівання. При дезамінуванні утворюються *мелам*, *мелем* і *мелон*:



Мелам



Мелем

Мелем утворюється за рахунок взаємодії двох молекул меламіну при нагріванні впродовж 1 год до 360 °С. Це білий нерозчинний у воді порошок, слабка основа. При кип'ятінні з лугами або розбавленими кислотами він гідролізується, утворюючи амелін або ціанурову кислоту. Розклад починається при 342 °С. Нагрітий до 400 °С мелем продовжує дезамінуватися, утворюючи мелем – білий нерозчинний порошок з двома і трьома кільцями в ланцюзі (ціанурове кільце). При кип'ятінні з розбавленою азотною кислотою він кількісно переходить в ціанурову кислоту.

При 500 °С утворюється *мелон* – порошок яскраво-жовтого кольору, нерозчинний у воді, розбавлених кислотах і лугах. Мелон витримує, не розкладаючись, нагрівання до високих температур.

При 650 °С меламін *деполімеризується* з утворенням ціанаміду, який вступає в реакцію, утворюючи мелем.

Конденсація продуктів дезамінування із формальдегідом йде погано, головним чином через нерозчинність їх у формаліні.

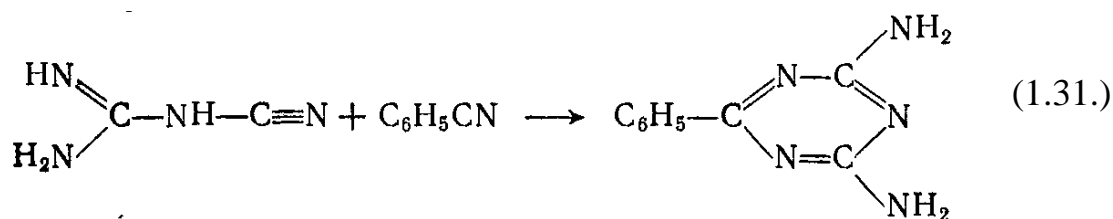
1.5. Гуанаміни

Гуанаміни – це аміно-сим-триазини, аналоги меламіну, в яких одна аміногрупа заміщена аліфатичним або ароматичним радикалом.

Уперше сполуку такого типу – *ацетогуанамін* (1,3-діамін-5-метил-2,4,6,5-триазин) – отримав в 1874 р. Ненцкй шляхом розплавлення ацетату гуанідину.

Найбільше значення серед цих сполук в даний час має 1,3-діамін-5-феніл-2,4,6-триазин, який називають переважно *бензогуанаміном*. Це кристалічна сполука із температурою плавлення 227 °С, практично нерозчинна в холодній і слабозчинна (0,6 %) в гарячій воді. У етанолі при 30 °С розчиняється ~0,9 % бензогуанаміну, краще він розчиняється в діоксані, диметилформаміді і тетрагідрофурані.

Найпростішим методом отримання гуанаміну є взаємодія відповідних нітрилів з диціандіамідом у присутності каталізаторів. Так, бензогуанамін утворюється при реакції бензонітрилу з диціандіамідом в розчині КОН в целозольві при 90–110 °С (вихід 75-85 %) або в рідкому аміаку в автоклаві при 60–100 °С у присутності NaOH:

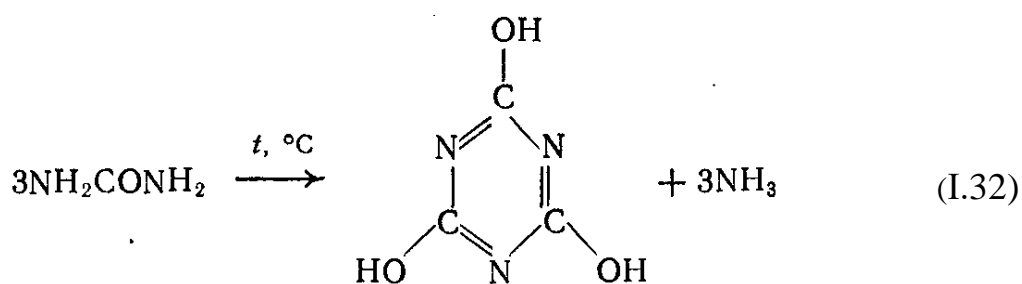


Бензогуанамінові смоли володіють кращими теплостійкістю, блиском і водостійкістю, ніж меламінові. Конкурентоспроможність бензогуанаміну залежить від доступності бензонітрилу, який, наприклад, в Японії в даний час одержують каталітичним окисненням толуену у присутності аміаку.

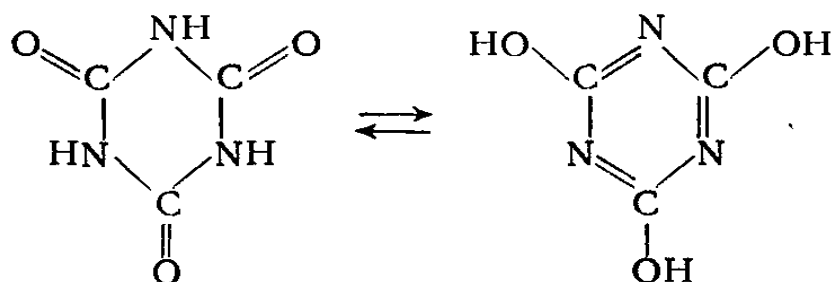
З інших гуанамінів відомі *тетраметилендигуанамін*, який одержують з виходом 90 % із динітрилу адіпінової кислоти і диціандіаміду (5 год при 135 °С у присутності NH₃ і диціандіаміду натрію), *формогуанамін*, який можна отримати з формаміду і диціандіаміду, *стеарогуанамін* і ін.

1.6. Ціанурова кислота

Ціанурова кислота C₃H₃O₃N₃ – безбарвна, кристалічна, неплавка сполука з температурою розкладу 320–360 °С. Її отримують термічним розкладом карбаміду періодичним або безперервним способом у присутності кислих сполук (H₂SO₄, ZnCl₂, NH₄Cl):



Ціанурова кислота в твердому стані і в нейтральному розчині існує в двох таутомерних формах:



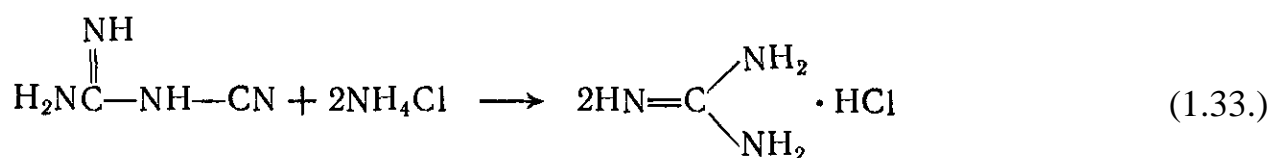
Ізоціанурова кислота

Ціанурова кислота

У кислих розчинах ціанурова кислота перебуває головним чином в кетоімінній формі, а в основних розчинах – у вигляді солі або іона. Енергія стабілізації кетоімінної форми ізоціанурової кислоти рівна 30 ккал/моль, тобто більше, ніж енергія резонансної стабілізації ароматичного кільця триазину. Ціанурова кислота нетоксична.

1.7. Гуанідин

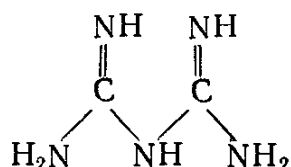
Гуанідин - відкритий в 1861 р. Штрекером - є сильною органічною одновалентною основою (типу КОН або NaOH), утворює гігроскопічні кристали, які легко поглинають вологу і CO_2 із повітря. Він *розчиняється* у воді і спирті. У водному розчині частково *гідролізується* із утворенням карбаміду. Звичайно гуанідин *застосовують* у вигляді солей (нітрат, карбонат, хлорид), які добре розчиняються у воді і досить стабільні навіть під час кип'ятіння. Гуанідин у вигляді солі одержують сплавленням ціанаміду кальцію або диціандіаміду з солями амонію:



Найменш розчинним є пікрат гуанідину (0,07 г в 100 ч. води при 12 °С), який часто використовується для ідентифікації і кількісного визначення гуанідину. До складу солі гуанідин входить у формі іона гуанідину з симетричною структурою I, лише невелике число молекул знаходиться у формі II:



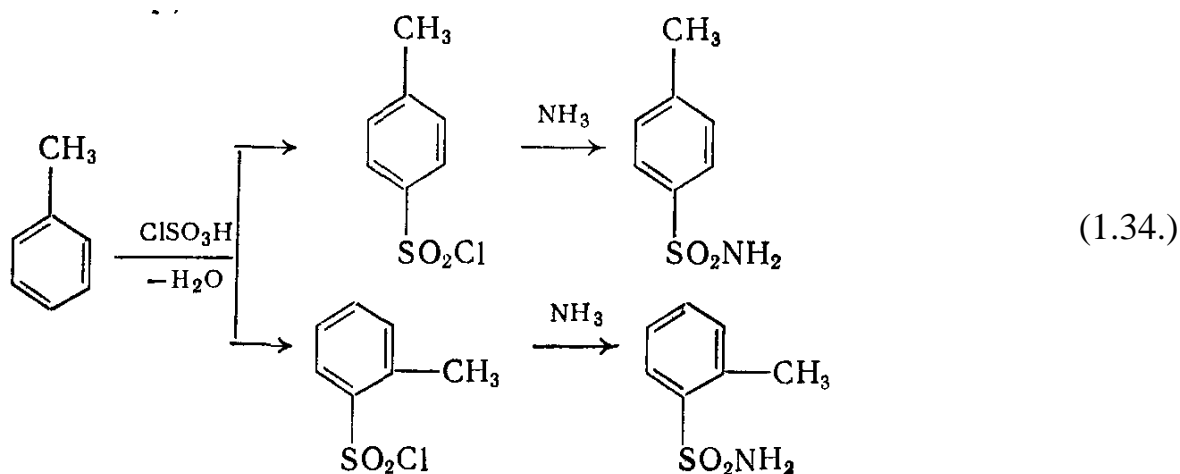
При нагріванні гуанідину або його солей утворюється *дигуанід*:



Застосування гуанідину для виробництва пластмас обмежене через високу гідрофільність отримуваних із нього смол. Солі гуанідину застосовуються як каталізатори і змащувальні речовини (наприклад, стеарат гуанідину).

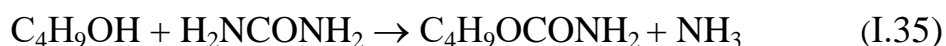
1.8. Уретани і амід

n-Толуенсульфамід $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$ є сировиною для виробництва толуенсульфамідних смол, які застосовують в якості пластифікаторів. Це побічний продукт, який утворюється при виробництві сахарину (для виробництва сахарину використовується орто-ізомер).



n-Толуенсульфамід кристалізується у формі безбарвних пластинчатих кристалів із температурою плавлення 137,5 °С. Він погано розчиняється у воді і добре в спиртах, складних етерах та ацетоні.

Бутилуретан $C_4H_9OCONH_2$ є кристалічною сполукою з температурою плавлення 53–54 °С і температурою кипіння 203–204 °С. Він погано розчиняється у воді, і добре – в органічних розчинниках. Його отримують, нагріваючи бутанол із карбамідом при температурі кипіння (із зворотним холодильником):



Бутилендіуретан $H_2NCOO(CH_2)_4OCONH_2$ є безбарвною кристалічною сполукою із температурою плавлення 189 °С. Утворюється при нагріванні бутиленгліколя із карбамідом:



Він погано розчиняється у воді та спирті при кімнатній температурі, і добре – при нагріванні, не розчиняється в ароматичних і аліфатичних вуглеводнях.

1.9. Формальдегід і формалін

Формальдегід, відкритий в 1859 р. Бутлеровим, є одним з найважливіших напівпродуктів органічного синтезу; найбільш широке застосування він знаходить у виробництві пластичних мас.

Методи одержання

Формальдегід переважно отримують каталітичним окисненням метанолу. Реакція відбувається за схемою:



Насправді ця реакція складніша. При пропусканні суміші пари метанолу і повітря над каталізатором (мідь, срібло) при атмосферному тиску і температурі ~600 °С, відбувається дегідрогенізація метанолу, і водень, що відщепився, згоряє:





При застосуванні як каталізаторів оксидів металів можна проводити безпосереднє окиснення метанолу киснем повітря. Відомий також метод отримання формальдегіду шляхом безпосереднього каталітичного окиснення природного газу при 110 °С:



Реакційні гази абсорбуються в скрубєрі водою або розчином формаліну. Протікає багато побічних реакцій, найважливішою із яких є окиснення CH_2O із утворенням мурашиної кислоти:

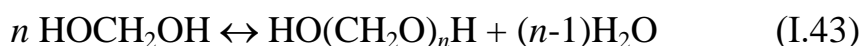


Оскільки наявність мурашиної кислоти зумовлює застосування апаратури із кислотостійкої сталі або алюмінію (при нормальній температурі), то формалін може містити незначні кількості відповідних форміатів.

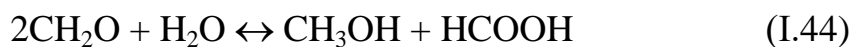
Фізичні і хімічні властивості

Формальдегід є однією з найбільш реакційноздатних органічних сполук. Чистий *мономерний* формальдегід при кімнатній температурі – безбарвний газ із неприємним запахом. Він подразнює слизові оболонки вже при концентраціях вище 0,001 мг/л. Чистий газоподібний формальдегід дуже нестійкий і непридатний для застосування, оскільки легко полімеризується. Тому його застосовують переважно у вигляді *водного (формалін)* або *водно-спиртового розчину*, рідше у вигляді *твердого полімеру параформальдегіду*.

Формальдегід у *водному розчині* знаходиться в гідратованій формі у вигляді рівноважної суміші *моногідрату* – *метиленгліколю* або *поліоксиметиленгліколів*. Негідратований формальдегід присутній в дуже незначних кількостях – менше 0,1 %. У водному розчині встановлюються наступні рівноваги:



Рівновага реакції гідратації практично не залежить від рН розчину в діапазоні рН 2–10, швидкість обох реакцій досягає мінімуму в діапазоні рН 5–7. Підкислення водного розчину CH_2O відбувається внаслідок реакції Канніццаро:



Цю реакцію прискорюють катіони Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} . Розчин, нейтралізований лугами, поступово знову перетворюється на кислий.

Водний розчин формальдегіду стабільний при кімнатній температурі лише при вмісті CH_2O до 30 %. У такому розчині разом з *метиленгліколем* містяться також *поліоксиметиленгліколи* із ступенем полімеризації 2–3. Чим більш концентрованим є розчин або чим нижча температура, тим більше поліоксиметиленгліколей перебуває в розчині в рівновазі із метиленгліколем. При концентрації CH_2O вище 30 % або навіть при концентрації, близькій до 30 %, але при температурі нижче 25 °С утворюються *поліоксиметиленгліколи* із ступенем полімеризації $n > 3$; ці сполуки вже малорозчинні у воді і виділяються у вигляді осаду. При концентрації CH_2O у водному розчині 34 % при кімнатній температурі в стані рівноваги середній ступінь полімеризації CH_2O рівний 1,8.

Щоб отримати стабільні розчини формальдегіду із концентрацією вище 30 %, слід зберігати їх при підвищеній температурі або зв'язувати надлишок CH_2O . Звичайно застосовують другий спосіб, залишаючи в розчині формальдегіду частину метанолу. Тоді утворюються напівацеталі:



Ці сполуки нестабільні і легко розкладаються у міру видалення CH_2O із розчину.

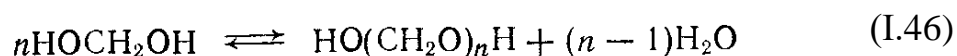
Формалін випускається двох видів: 30 %-вий (30 ваг. %, або 33 об'ємн. % CH_2O) і 40 %-вий (36–37 ваг. %, або 40 об'ємн. % CH_2O). Формалін 30 %-вий містить 1–5 % метанолу а 40 %-вий – залежно від пори року: влітку 6–8, взимку ~12 %. Застосовуються також більш концентровані розчини формаліну, наприклад, 50 %-вий *безметанольний* розчин, який повинен постійно зберігатися при підвищеній температурі, і *спиртові* розчини формальдегіду, наприклад, в бутанолі або метанолі.

Все більш широке застосування знаходять *безметанольні концентрати* формальдегіду, стабілізовані карбамідом або іншими аміносполуками, наприклад, так званий *концентрат UF-85* – в'язка рідина, що містить 59 % формальдегіду, 26 % карбаміду і 15 % H_2O з рН 6,5–7,5. Карбамід зв'язує надлишок формальдегіду (понад 30 %). Застосування таких концентратів замість звичайного формаліну дає значну вигоду, бо економиться до 10 % метанолу, зменшуються витрати на транспортування і зберігання формаліну, зростає продуктивність апаратури. Концентрати стабільні при температурі 20–40 °С, проте мають обмежену життєздатність (до 6 місяців).

Присутні у формаліні побічні продукти, такі як метанол і мурашина кислота, а також домішки (наприклад, солі алюмінію) небажані. Наявність їх призводить до збільшення витрат сировини, зміни швидкості процесів конденсації, а також незрідка до погіршення якості одержуваних продуктів, особливо при виготовленні пресматеріалів.

Наявність мурашиної кислоти у формаліні зумовлює його корозійну активність. Як конструкційні матеріали для резервуарів і хімічної апаратури, які контактують із формаліном, рекомендуються кислотостійка сталь, алюміній (при кімнатній температурі), скло, кераміка та деякі полімери.

При *обезводненні* або *охолодженні* розчину формальдегіду відбувається поліконденсація гліколів з утворенням *лінійних полімерів* формальдегіду, які виділяються у вигляді осаду:



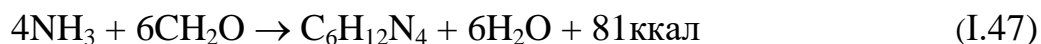
Полімери є безколірними речовинами із характерним запахом формальдегіду. Нижчі *поліоксиметиленгліколи* (із ступенем поліконденсації до $n=8$) мають температуру плавлення 80–120 °С, при нагріванні легко піддаються деполімеризації, переходячи знову в розчин. При довгому зберіганні, особливо в сухому стані, вони можуть переходити до вищих ступенів поліконденсації.

Суміш поліоксиметиленгліколей різного ступеня поліконденсації ($n=8$ –100) носить назву *параформальдегід*. При нагріванні в закритому об'ємі він плавиться при 120–170 °С, повільно розчиняється навіть в гарячій воді.

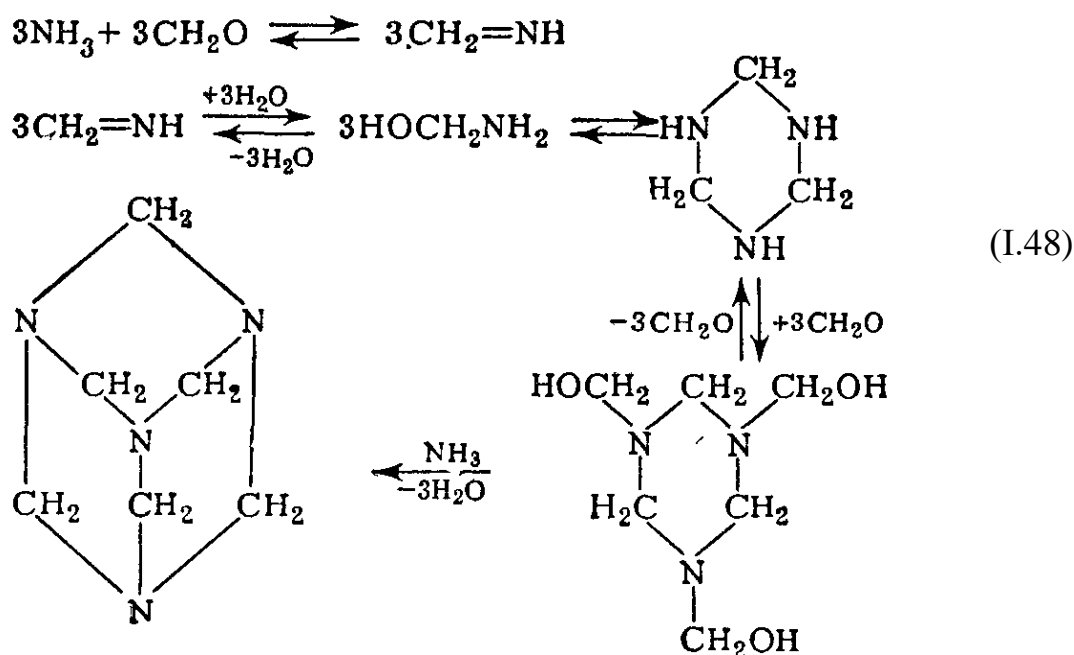
Розчинення можна прискорити, додаваючи невеликі кількості лугів. Параформальдегід інколи використовується у виробництві амінопластів як джерело безводного формальдегіду. Вищі полімери формальдегіду (із $n = 5000$ і більше) мають волокнисту структуру і можуть використовуватися як самостійні матеріали.

1.10. Гексаметилентетрамін

Гексаметилентетрамін $C_6H_{12}N_4$, (уротропін) - це кристалічна, добре розчинна у воді речовина із солодкуватим присмаком, що сублімується при нагріванні. Він утворюється при екзотермічній реакції аміаку із формальдегідом:



Реакція проходить в декілька стадій:



Уротропін є слабким третинним аміном, і застосовується як стабілізатор або компонент стабілізаторів для амінопластів. У присутності кислот або акцепторів формальдегіду він реагує з виділенням CH_2O . При застосуванні солей амонію як затверджувачів у присутності CH_2O утворюються проміжні продукти і метиламін.

РОЗДІЛ 2

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ УТВОРЕННЯ АМІНООЛІГОМЕРІВ (АМІНОСМОЛ)

Реакції взаємодії з формальдегідом таких сполук, як карбамід, меламін, диціандіамід та інших, в молекулі яких є групи амідного типу, характеризуються певними закономірностями. Такі реакції протікають в декілька стадій, напрям яких залежить від температури, значення рН, концентрації реагентів і т.д. Першою стадією реакції є приєднання формальдегіду до амідної групи з утворенням метилольних похідних. Метилольні похідні у відповідних умовах взаємодіють між собою, утворюючи лінійні полімери високого ступеня поліконденсації. При підвищенні температури або зміні рН, або одночасній зміні цих факторів, може відбуватися подальша поліконденсація, що призводить до виникнення просторових структур, тобто до зшивання, желатинізації та затверднення.

2.1. Поліконденсація карбаміду з формальдегідом

Реакція приєднання формальдегіду до карбаміду і синтез смол розглядаються головним чином у водних розчинах, оскільки вони перш за все мають практичне значення. Карбамід добре розчиняється в розчині формальдегіду навіть при кімнатній температурі, і дуже швидко при нагріванні. Процес розчинення ендотермічний. Після розчинення карбаміду рН розчину змінюється в незначній мірі, звичайно трохи зростає. В деяких випадках відбувається зниження рН розчину, що пояснюється забрудненням карбаміду продуктами його гідролізу (наприклад, карбонатом або ціанатом амонію), які відразу ж взаємодіють із формальдегідом, утворюючи уротропін і вільну кислоту. Після переходу карбаміду в розчин реакція протікає в гомогенному середовищі.

2.1.1. Реакція приєднання формальдегіду до карбаміду

Незалежно від умов протікання реакції карбаміду з формальдегідом на першій її стадії утворюються *оксиметиленові (метилольні)* групи. Карбамід має чотири реакційноздатних атоми водню, і теоретично може приєднати чотири молекули CH_2O , утворюючи *тетраметилолкарбамід*. Реакцію утворення метилолкарбаміду можна представити рівняннями:



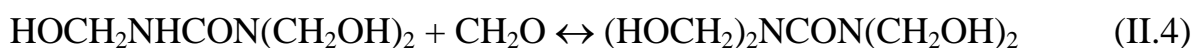
монометилолкарбамід



диметилолкарбамід



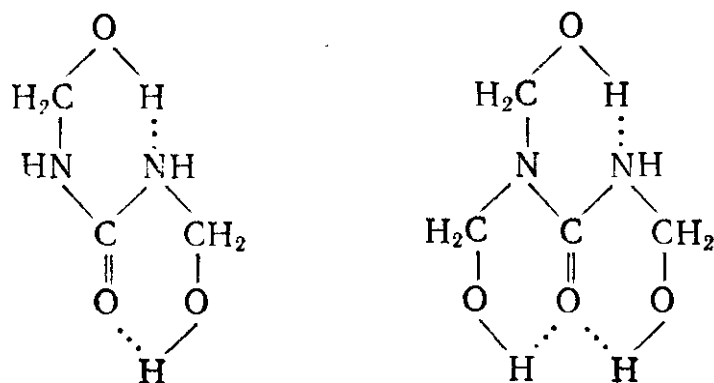
триметилолкарбамід



тетраметилолкарбамід

Ці реакції у водному розчині зворотні і протікають до встановлення рівноваги.

При $\text{pH} \geq 7$ і при кімнатній температурі *моно-* і *диметилолкарбамід* можна виділити у вигляді чистих кристалічних сполук. Інші похідні карбаміду із двома метилольними групами при одному атомі азоту, наприклад *триметилолкарбамід*, виділити не можна. Це пояснюється тим, що водні двох метилольних груп в диметилолкарбаміді стабілізовані за рахунок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків з різними атомами (кисень, азот). В триметилолкарбаміді стабілізація атомів кисню метилольних груп значно слабша, оскільки дві із них повинні стабілізуватися водневими зв'язками з одним атомом кисню:



Введення кожної чергової метилольної групи зменшує реакційну здатність атомів водню аміної (імінної) групи, що залишилися, як при реакції приєднання, так і при реакції конденсації. Константи рівноваги реакцій утворення моно-, ди- і триметилолкарбаміду при температурі 50 °С становлять відповідно 0,045, 0,27 і 1,8. Константи швидкості чергових стадій реакції метилолування стають все меншими, співвідношення констант швидкостей реакцій отримання моно-, ди- і триметилолкарбаміду складає приблизно 9: 3: 1.

Рівноважні концентрації основних сполук при утворенні триметилолкарбаміду в середовищі із рН=7 та діапазоні мольних співвідношень карбаміду і формальдегіду К:Ф=1:1–4 приведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Рівноважні концентрації метилолкарбамідів

Початкова концентрація, моль/л		рН	Температура, °С	Рівноважна концентрація, моль/л				
Карбамід	Формальдегід			Карбамід	Формальдегід	Монометилолкарбамід	Диметилолкарбамід	Триметилолкарбамід
1	2	3	4	5	5	7	8	9
2	2	—	35	0,49	0,09	1,11	0,40	0,03
2	4	—	35	0,05	0,38	0,60	1,03	0,33
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	6	10	50	—	1,40	0,20	1,00	0,80
2	8	10	50	—	2,90	0,07	0,75	1,18
2	8	6,5	35	—	2,73	0,06	0,60	1,34

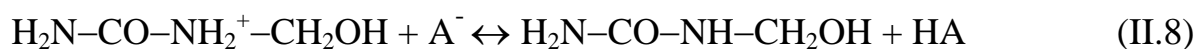
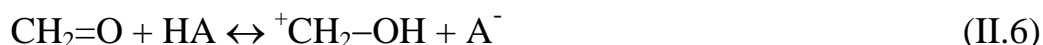
При мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду більше 2:1 утворюється досить велика кількість триметилолкарбаміду. Проте навіть при

20-кратному надлишку CH_2O прореагує тільки 2,8 моль CH_2O на 1 моль карбаміду. Вміст тетраметилолкарбаміду, що утворюється в незначній кількості навіть при великому надлишку формальдегіду, зростає значною мірою із підвищенням рН і температури реакції. Це можна пояснити розривом водневого зв'язку $\text{OH}\cdots\text{N}$ перед приєднанням четвертої молекули формальдегіду.

Реакції утворення метилолкарбамідів є бімолекулярними, а реакції дисоціації – мономолекулярними. Швидкість їх протікання зростає під впливом іонів H_3O^+ , OH^- а також кислот, основ і їх солей. Різні іони кислот і основ виявляють різну каталітичну активність.

Формальдегід у водному розчині існує головним чином у вигляді метиленгліколей або поліметиленгліколей. Проте в реакцію з карбамідом формальдегід вступає тільки в безводній альдегідній або в її резонансній формі. Це пояснюється тим, що швидкості реакцій деполімеризації полігліколей і дегідратації метиленгліколей такі великі, що не впливають на швидкість взаємодії формальдегіду із карбамідом.

Механізм кислотного каталізу на прикладі реакції утворення монометилолкарбаміду можна представити таким чином:



де $\text{HA} = \text{CH}_3\text{COOH}$, H_2CO_3 і т. п.

Енергія дисоціації моно- і диметилолкарбаміду складає 19 ккал/моль. Кінцева стадія реакції (II.8), як найбільш повільна, визначає швидкість всієї реакції.

Механізм основного каталізу реакції приєднання формальдегіду є наступним:





Дисоціація метилолкарбаміду протікає аналогічно, але у зворотному напрямі: через відщеплення протона і утворення аніона метилолкарбаміду.

Знаючи швидкості утворення метилолкарбаміду в кислому і лужному середовищах, можна обчислити загальну константу швидкості утворення метилолкарбаміду (у моль⁻¹·сек⁻¹), наприклад при 35 °С:

$$k_1 = 0,56 \cdot 10^{-4} + 0,14 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1,7 [\text{OH}^-] \quad (\text{II.12})$$

і константу швидкості реакції дисоціації (у моль⁻¹·сек⁻¹) при цій температурі:

$$k_2 = 0,18 \cdot 10^{-5} + 0,004 [\text{H}_3\text{O}^+] + 0,05 [\text{OH}^-] \quad (\text{II.13})$$

Константа рівноваги рівна:

$$K = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{II.14})$$

Залежність константи швидкості приєднання формальдегіду з утворенням монометилолкарбаміду від рН середовища приведена на рис. 2.1. (крива 1).

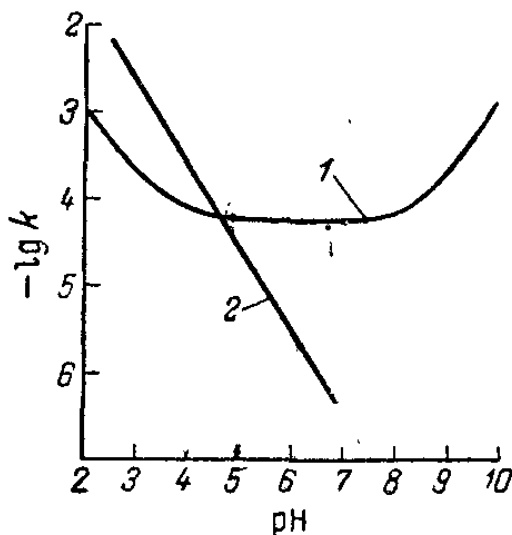


Рис. 2.1. Залежність констант швидкості реакцій приєднання (1) і конденсації (2) від рН при 35 °С.

З рис. 2.1. видно, що різке зростання швидкості процесу утворення метилолпохідних спостерігається при $\text{pH} \geq 7$. Швидкості реакцій приєднання і конденсації при 35 °С рівні, якщо $\text{pH} = 4,5$. При більших значеннях рН швидше

протікає процес приєднання, а при менших – процес конденсації. При $\text{pH} > 7,5$ утворення метиленових зв'язків взагалі не відбувається.

Виходячи з енергії активації утворення і дисоціації монометилोलкарбаміду, теплота реакції становитиме: $13 - 19 = -6$ ккал/моль, тому рівновага процесу приєднання формальдегіду до карбаміду зміщується вліво при підвищенні температури (рис. 2.2.).

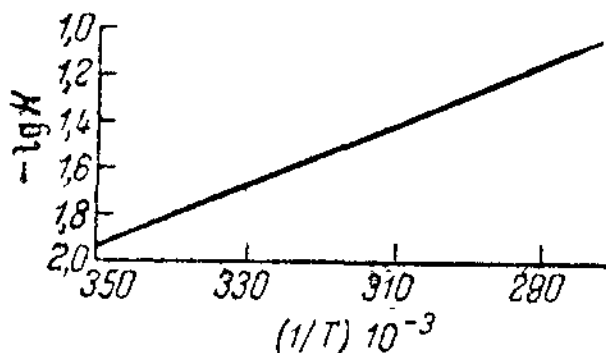


Рис.2.2. Залежність константи рівноваги реакції утворення монометилолкарбаміду від температури при $\text{pH}=7$.

Метилольні групи зумовлюють розчинність карбамідної смоли у воді. Вони утворюють водневі зв'язки, які викликають асоціацію молекул карбамідної смоли, уявний ріст її молекулярної маси і зростання в'язкості. Концентрація метилольних груп визначає подальші процеси смолоутворення, здатність їх до модифікування і інших перетворень.

Зв'язки метилольних груп з карбамідом *найменш стабільні* серед всіх хімічних зв'язків в карбамідній смолі. Це зумовлює відносно невисоку фізико-хімічну стійкість карбамідоформальдегідних смол. На стабільність метилольних груп і їх реакційну здатність великий вплив справляє pH середовища. *Найстабільніші* метилольні групи в нейтральному або слаболужному середовищі, особливо при наявності надлишку вільного формальдегіду. При $\text{pH} < 7$ відбувається конденсація з утворенням метиленових зв'язків [реакція (II. 16)].

Якщо при проведенні реакцій в лужному середовищі видаляти вільний формальдегід (наприклад, шляхом окиснення або зв'язування із сульфітом, ціанідом і т. д.), то можна швидко досягти повного розщеплення метилольних груп. На цьому принципі ґрунтуються аналітичні методи кількісного визначення метилольних груп в смолах.

Метилольні групи можуть бути також відщеплені від карбамідних смол за допомогою аміаку, іонів амонію, первинних амінів, карбаміду, тіокарбаміду і фенолів, наприклад:

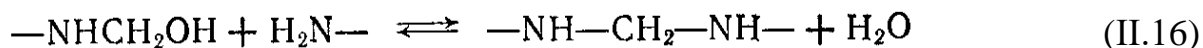


Ця реакція в концентрованому розчині і при $\text{pH} > 7$ сильно зміщена вправо, тоді як при використанні амонієвих солей ($\text{pH} < 7$) або при сильному розбавленні реакція має рівноважний характер.

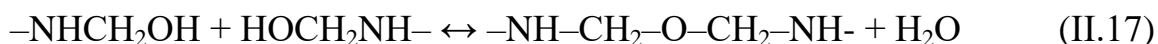
2.1.2. Реакції конденсації метилольних груп

Реакції метилольних груп є основними реакціями процесів конденсації. Можна виділити декілька *основних типів реакції конденсації*:

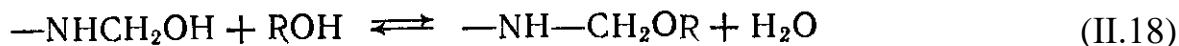
– виникнення метиленових зв'язків:



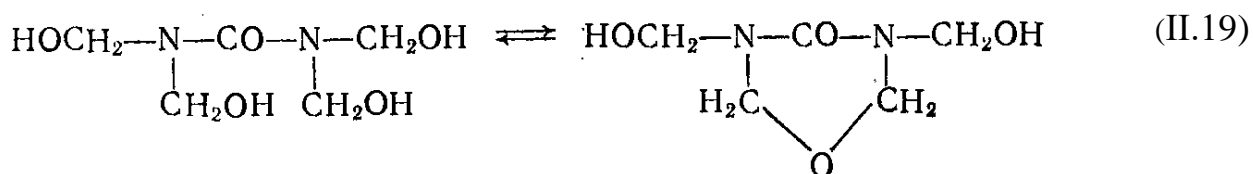
– виникнення диметиленетерних зв'язків

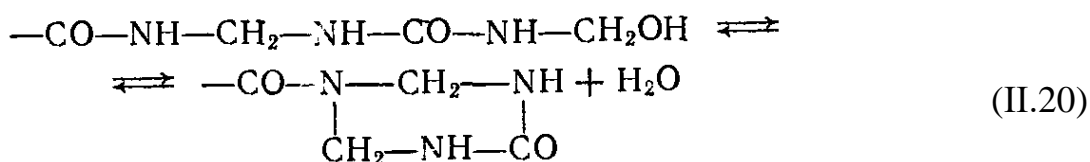


– виникнення алкілетерних зв'язків:



– внутрішньомолекулярна конденсація з утворенням уронових кілець або кінцевих циклічних угруповань:





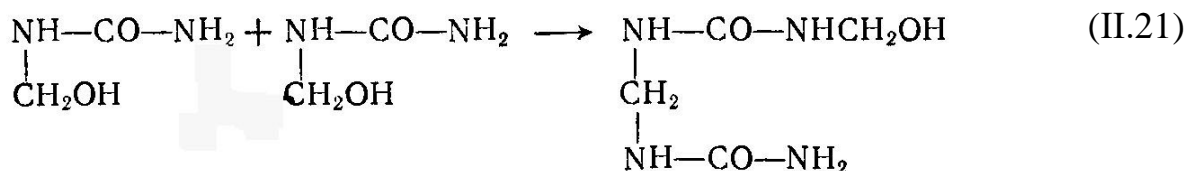
Для отримання карбамідних смол важливі передусім реакції (II. 16) і (II. 17).

Утворення метиленових зв'язків

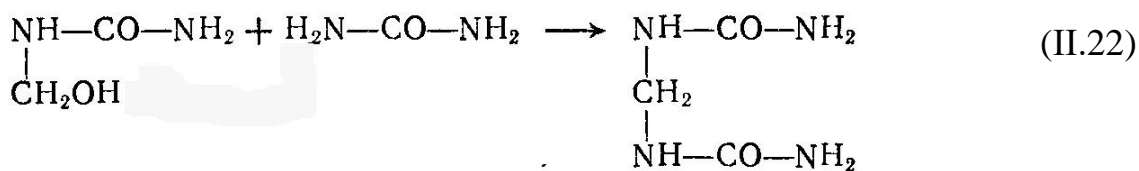
При $\text{pH} < 7$ метилольні групи взаємодіють з атомами водню аміних груп, утворюючи *метиленові містки* $\text{—NH—CH}_2\text{—NH—}$ [реакція (II. 16)]. Реакції утворення метиленових зв'язків є основними реакціями утворення карбамідних смол. При $\text{pH} < 4$ виникають практично тільки ці зв'язки, а при $\text{pH} 4\text{--}7$ ще і диметиленетерні.

Реакція утворення метиленових зв'язків є бімолекулярною і каталізується кислотними іонами, наприклад H_3O^+ . При зниженні pH швидкість її зростає. Реакція конденсації зворотна, і метиленкарбаміди, що утворюються, можуть за певних умов піддаватися гідролізу.

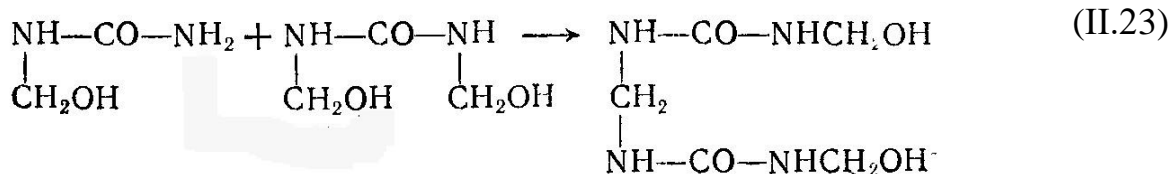
Існує декілька варіантів перебігу першої стадії конденсації метилолкарбамідів ($\text{pH}=3,96$; $t=35^\circ\text{C}$):



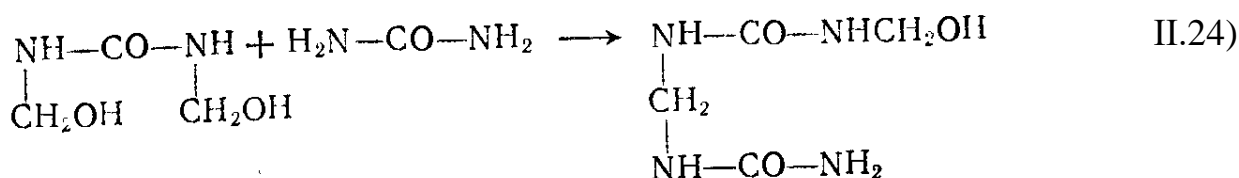
$$k = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·сек)}$$



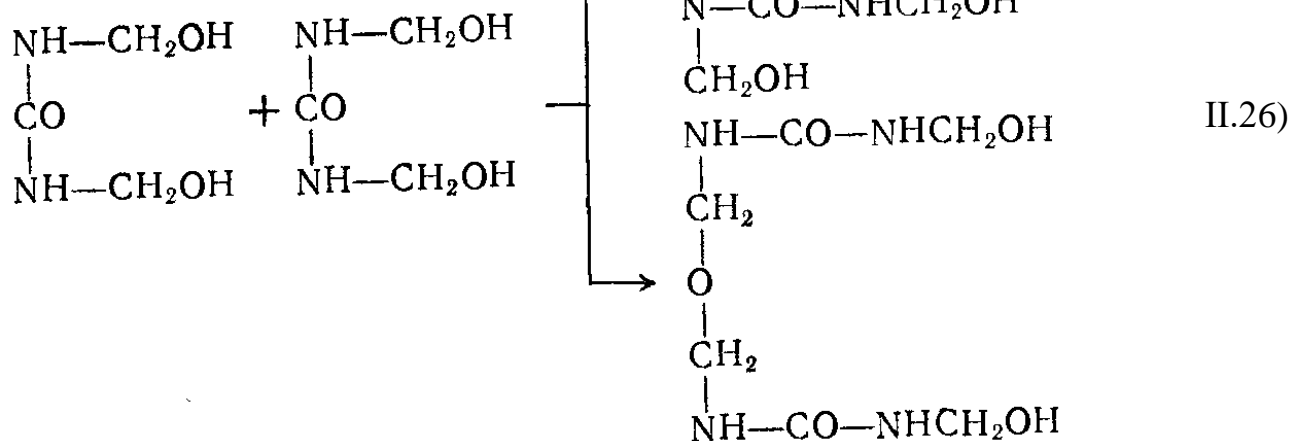
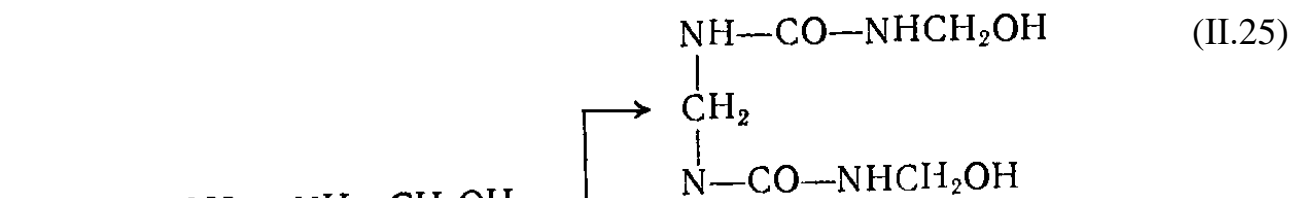
$$k = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·сек)}$$



$$k = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·сек)}$$



$$k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$$



$$k = 3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$$

Як видно з порівняння констант швидкостей реакцій (II.21) і (II.22), а також (II.23) і (II.24), реакційна здатність групи $-\text{NH}_2$ монометилполкарбаміду в реакції конденсації вдвічі менша реакційної здатності цієї групи в неметилолованому карбаміді. Так само реакційна здатність метилольної групи в диметилполкарбаміді в 3 рази нижча, ніж в монометилполкарбаміді.

В діапазоні pH 3,7–5,5 протікає головним чином реакція метилольних груп з імінними з утворенням метиленових зв'язків. Реакція конденсації в системі карбамід–формальдегід відбувається із більшою швидкістю при низькому мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду (Ф:К). Наприклад, при співвідношенні Ф:К=1:1 реакція конденсації відбувається в 3 рази швидше, ніж при співвідношенні Ф:К=2:1. Щоб при вищих мольних співвідношеннях формальдегіду і карбаміду досягти такого ж ступеня поліконденсації, як при низьких співвідношеннях, потрібно збільшити час конденсації, підвищити температуру або понизити pH реакційного середовища.

Якщо проводити конденсацію в розчині карбаміду у формаліні при $\text{pH} < 7$, то можна помітити (рис. 2.3.), що спочатку швидкість конденсації більша завдяки взаємодії монометилolkарбаміду, що утворюється, із вільним карбамідом, тоді як після метилолування всього карбаміду швидкість конденсації зменшується (реакція конденсації метилолкарбамідів, крива 2).

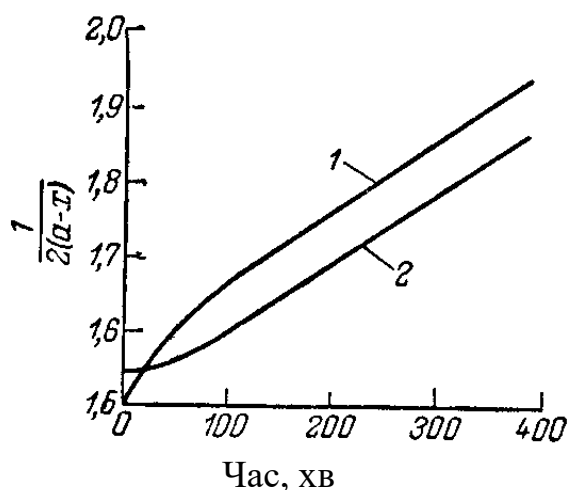


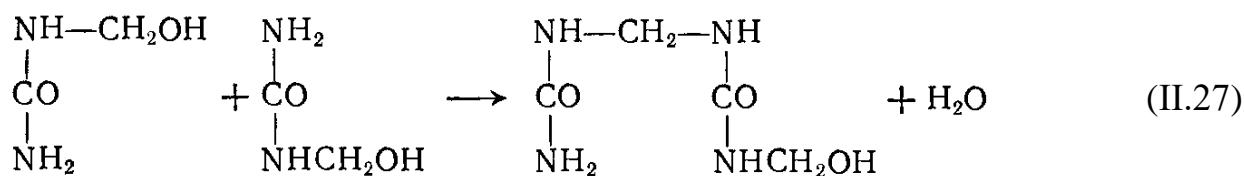
Рис. 2.3. Швидкість конденсації (85 °C):

1 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CH}_2\text{O}$;

2 – $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$.

Реакція конденсації чистого диметилolkарбаміду у водному розчині, що проходить спочатку повільно, прискорюється завдяки гідролізу метилольних груп з утворенням вільних груп $-\text{NH}_2$. Значення константи швидкості реакції свідчить про те, що ймовірність участі аміногруп в цій реакції в 100 разів більша, ніж імінних, і, отже, можливе утворення смол з лінійною структурою.

Реакція протікає за схемою:



причому вільні аміногрупи або витрачаються повністю, або йдуть в боковий ланцюг.

Реакції первинних продуктів поліконденсації карбаміду з формальдегідом

Продукти конденсації, що утворюються на початкових стадіях, наприклад метилендикарбамід, можуть приєднувати формальдегід з утворенням метилольних похідних, здатних до подальшої конденсації. Швидкість приєднання CH_2O до метилендикарбаміду така ж, як швидкість взаємодії карбаміду з формальдегідом.

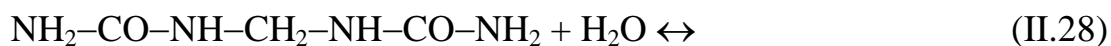
При $30\text{ }^\circ\text{C}$ в слаболужному середовищі метилендикарбамід утворює моно- ди-, три- і тетраметилольні похідні. Пента- і гексаметилольні похідні утворюються тільки при температурі вище $60\text{ }^\circ\text{C}$ та в сильнолужному середовищі. Так само диметилентрикарбаміди в сприятливих умовах утворюють пентаметилолпохідні, і лише в жорсткіших умовах відбувається подальше заміщення.

Швидкості реакції взаємодії формальдегіду з аміногрупами і реакції конденсації метилольних груп з аміногрупами, що протікають з утворенням метиленових зв'язків, майже не залежать від кількості залишків карбаміду в реагуючій молекулі. Із збільшенням довжини макромолекули зростає швидкість її гідролізу (збільшується число міжмолекулярних зв'язків, схильних до гідролізу).

Як реакція приєднання формальдегіду, так і конденсація метилольних груп є реакціями зворотними, які в ідеальних або наближених до них умовах (малі концентрації, велика тривалість реакції) протікають аж до досягнення стану рівноваги.

Швидкості реакцій приєднання і конденсації залежать від концентрації реагентів, рН і температури реакційного середовища. При великих концентраціях реагентів рівновага зміщується в напрямку утворення смол, можуть навіть відбуватися процеси практично незворотні (випадання осаду, зшивання). Ці ж самі реакції при менших концентраціях є зворотними.

Швидкість гідролізу метиленових зв'язків обернено пропорційна швидкості їх виникнення, наприклад, гідроліз метилендикарбаміду:



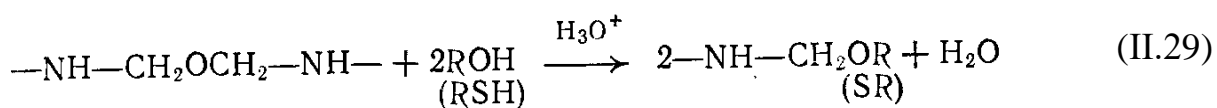
є мономолекулярною реакцією з енергією активації 19,5–20,8 ккал/моль, що каталізується тільки іонами H_3O^+ . Швидкість її при рН 3–5 пропорційна концентрації іонів H_3O^+ . У 0,1 М розчині в стані рівноваги дисоціації піддається приблизно 2 % метилендикарбаміду.

Утворення диметиленетерних зв'язків

Диметиленетерні зв'язки $\text{--NH--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--NH--}$ утворюються головним чином в нейтральному або лужному середовищі, де швидкість виникнення метиленових зв'язків практично рівна нулю. Вони утворюються також разом з метиленовими зв'язками в діапазоні рН 4–7, особливо при досить великих мольних співвідношеннях формальдегіду і карбаміду.

При мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду Ф:К=4:1 при рН~6 і температурі кипіння утворюються лише диметиленетерні зв'язки.

Карбамідні смоли, одержані при рН>7 і мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду К:Ф=2:1, оброблялися в кислому середовищі спиртами і меркаптанами. Деструкція смол відбувалась тільки по метиленетерних зв'язках, не зачіпаючи метиленових:



У лужному середовищі диметиленетерні зв'язки починають утворюватися при значеннях рН вищих, ніж алкоксильні зв'язки.

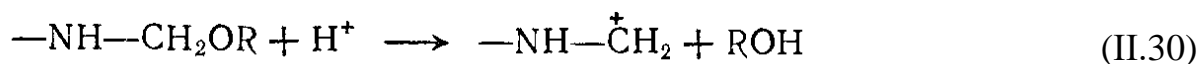
Утворення алкілетерних зв'язків

Метилольні групи метилолкарбамідів або карбамідної смоли можуть взаємодіяти із спиртами з утворенням *алкілетерних зв'язків* $\text{--NH--CH}_2\text{--OR}$. Реакція протікає в кислому або сильнолужному середовищі, а також в нейтральному в присутності зневоднюючих засобів. Чим вища температура реакції і чим більша концентрація спирту в реакційній суміші, тим вищий

ступінь етерифікації. У кислому середовищі реакція алкілування протікає разом з реакцією утворення метиленових зв'язків. Перша переважає при великих концентраціях спирту, друга, навпаки, при малих. У лужному середовищі реакція алкілування супроводжує утворення диметиленетерних зв'язків при взаємодії метилольних груп.

Алкілування метилольних груп в лужному середовищі відбувається в основному тільки при концентрації лугів вище 0,01 моль/л. Диметиленетерні зв'язки утворюються вже при низьких рН.

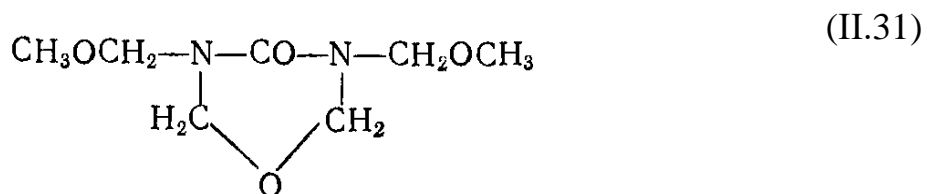
При нагріванні або в кислому середовищі алкоксиметиленові зв'язки піддаються *розщепленню* і відбувається *поліконденсація* з утворенням зв'язків між молекулами карбаміду. Цьому сприяє видалення спирту, що виділяється:



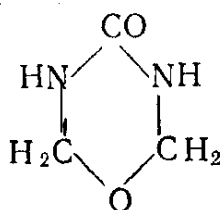
“Алкоксильні” зв'язки з гідроксильними групами целюлози $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Cel}$ (де Cel – залишок целюлози) менш стійкі до гідролізу від метиленових, а енергії активації їх гідролізу складають відповідно 20,3 і 23,6 ккал/моль.

Утворення уронових кілець

Уронові кільця, що утворюються за реакцією (II.19), з'являються в карбамідних смолах головним чином при високих мольних співвідношеннях формальдегіду і карбаміду. Необхідною умовою їх утворення є наявність тетраметилолкарбаміду, який легко відщеплюючи воду, переходить в уронове кільце, особливо в слабкокислому середовищі. Вперше сполуку з уроновим кільцем виділив Кадовакі. Найбільш простою уроновою сполукою, що легко виділяється, є рідкий *диметиловий етер диметилуруну*



при гідролізі якого у присутності димедону утворюється *урон*:



(II.32)

Температура плавлення урону 171 °С.

Для виявлення уронових кілець в продуктах конденсації застосовується метод ксиленольного розщеплювання, заснований на нижчій розчинності продуктів приєднання ксиленолу до уронового кільця, ніж інших продуктів приєднання.

2.1.3. Будова продуктів поліконденсації карбаміду з формальдегідом

Будова продуктів поліконденсації є складною і залежить від багатьох факторів, в тому числі від чистоти і мольного співвідношення реагентів, температури і рН середовища.

Карбамідні смоли

Основний метод дослідження будови карбамідних смол був розроблений Цигойнером, – це так зване *ксиленольне розщеплення*. Цей метод дозволяє відокремлювати третинний атом азоту від вторинного в карбамідній смолі і ідентифікувати уронові кільця. Він дає можливість розрізняти лінійну і розгалужену структури в молекулі смоли.

Незатверджені карбамідоформальдегідні смоли незалежно від способу їх отримання мають *лінійну структуру*, наприклад:



Ці лінійні молекули залежно від умов одержання не мають жодної або мають одну чи дві кінцеві групи $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, що зумовлюють їх розчинність у воді. При великому надлишку формальдегіду можуть бути метиловані також деякі іміногрупи.

В молекулах смоли, що містять більше 5 залишків карбаміду, може виникнути *розгалуження*. Це пояснюється тим, що із зростанням довжини

ланцюга збільшується число вторинних груп $-NH-$, внаслідок чого зростає ймовірність утворення метиленового зв'язку при реакціях цих груп, а не кінцевої аміногрупи $-NH_2$, незважаючи на те, що остання набагато більш реакційноздатна від імінної. У незатвердженій смолі цих розгалужень виникає дуже невелика кількість.

Після того, як в молекулі смоли будуть задіяні всі метилольні групи, які не тільки зумовлюють її розчинність у воді, але і завищують результати визначення молекулярної маси через асоціації, залишається “скелет” із залишків карбаміду, зв'язаних метиленовими або диметиленетерними містками. Цей полімер *практично нерозчинний* в більшості розчинників, що пояснюється дією полярних факторів амідокислотних груп. *Розчинники* для таких незшитих полімерів карбаміду, що не містять метилольних груп, – концентровані водні розчини броміду і йодиду літію, перхлорат магнію і розчини йодиду літію в ацетонітрилі, метанолі і етанолі.

Отже, карбамідні смоли мають на кожній стадії реакції лінійну будову, а їх ступінь поліконденсації, як правило, не перевищує 7-8.

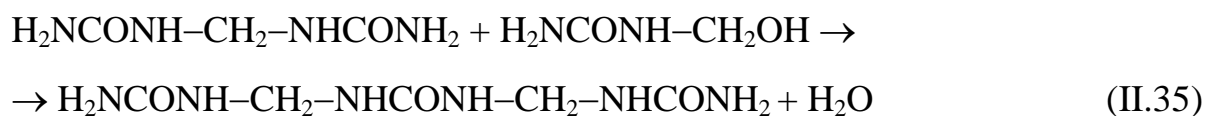
Метиленкарбаміди

При взаємодії карбаміду з формальдегідом в сильнокислому середовищі або при досить низькому мольному співвідношенні (наприклад, 1:1), коли кількість формальдегіду недостатня для зшивання, при $pH < 7$ всі виниклі метилольні групи реагують з утворенням метиленових зв'язків. При цьому утворюються нерозчинні *метиленкарбаміди*, що осідають з розчину у вигляді аморфного осаду.

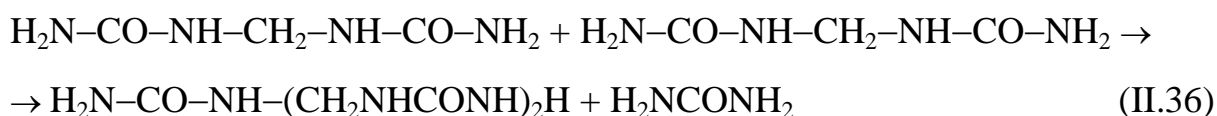
Всі метиленкарбаміди мають *лінійну* будову і *низьку* молекулярну масу, що переважно відповідає масі від тетраметиленпентакарбаміду до гептаметиленоктакарбаміду. В результаті реакції в сильнокислому водному середовищі утворюються *низькомолекулярні* метиленкарбаміди, які через низьку розчинність осідають ще до моменту досягнення великої молекулярної маси.

Метиленкарбаміди з довгими ланцюгами можна одержати тільки в певних умовах – при нагріванні *параформальдегіду* з карбамідом при мольному співвідношенні $\Phi:K=1:1$ і видаленні реакційної води. Залежно від умов отримання метиленкарбаміди можуть бути *кристалічними* або *аморфними*. Їх молекули, як і молекули карбамідних смол, *лінійні*.

При нагріванні низькомолекулярних метиленкарбамідів в кислому водному розчині спостерігається цікаве явище зростання ступеня їх поліконденсації. В цьому випадку має місце *комплексна реакція гідролізу* з відщепленням монометилкарбаміду, його конденсація із рештою кількості метиленкарбаміду і утворення високомолекулярного полімеру, наприклад:



Разом з вказаною вище реакцією протікає також реакція *крекінгу* молекул метилендикарбаміду під впливом кислоти. Зв'язки $-CH_2-NH-$ в молекулі метиленкарбамідів сильно поляризовані, тому можуть бути легко розірвані безпосередньо групами $-NH_2$ інших молекул метилендикарбаміду (крекінг) або групами $-OH$ води (гідроліз).



У розведених розчинах найбільш вірогідний гідроліз, в концентрованих – крекінг.

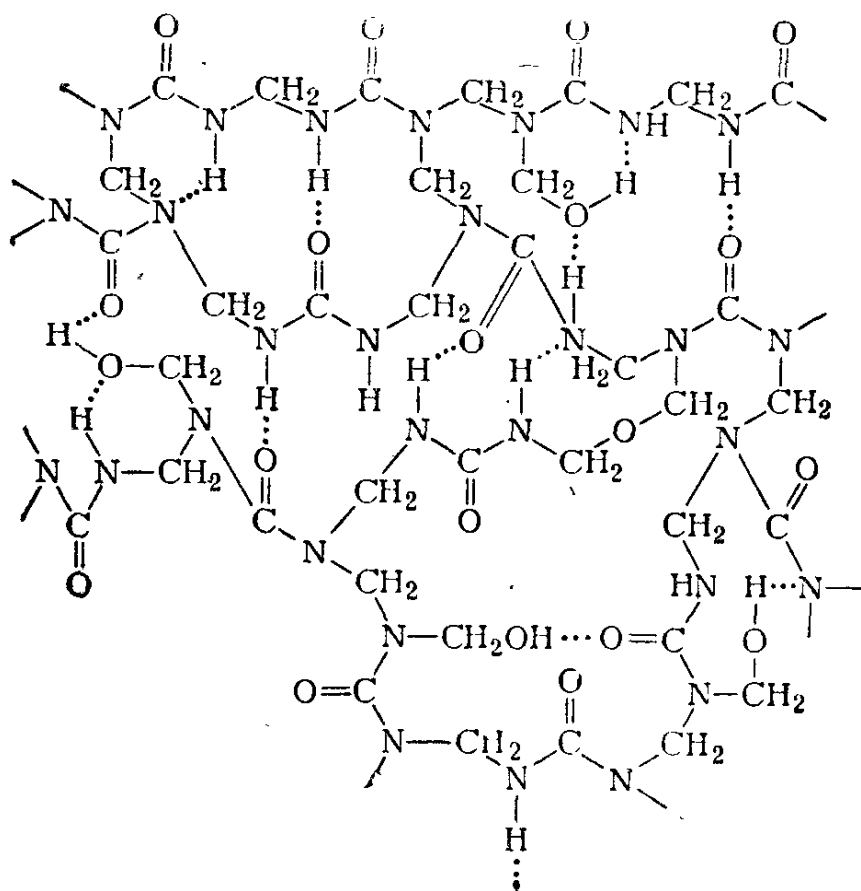
Зшиті смоли

При підвищенні температури або зміні рН лінійні карбамідні смоли можуть піддатися подальшій поліконденсації. При протіканні цієї реакції в розчині карбамідної смоли, що містить незначну кількість метилольних груп, слід розрізняти *два типи конденсації*.

Перший тип: в результаті реакції метилольних груп утворюються міжмолекулярні зв'язки, ступінь метилолування молекул знижується настільки,

що смола стає гідрофобною і виділяється із розчину у вигляді осаду відносно невеликої молекулярної маси. Продукти, що виділяються, є метиленкарбадами.

Другий тип: при достатньо високому мольному співвідношенні реагентів, незважаючи на подальшу поліконденсацію, ступінь метилолування смоли зберігається досить високим, що зумовлює її розчинність. Поліконденсація, і особливо реакції іміногруп, призводять до розгалуження, а потім до зшивання смоли. В'язкість в кінцевій стадії перед желатинізацією зростає дуже швидко. Утворюється драглистий гель, в якому поліконденсація може відбуватися далі із виділенням води і формальдегіду. Однак завжди залишається певне число метилових груп, що непрореагували. *Структуру зшитої смоли*, одержаної при великому мольному співвідношенні реагентів, можна представити таким чином:

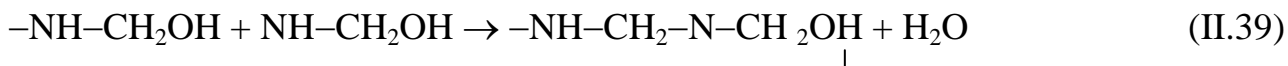


Затверджені смоли *нерозчинні і абсолютно аморфні*.

При затвердженні монометилолкарбаміду при 100–140 °С протікає головним чином така реакція:



При затвердженні суміші моно- й диметилкарбаміду при цій же температурі йдуть також реакції:



При затвердженні в тих же умовах диметилкарбаміду, крім двох останніх протікає також реакція:



Якщо мольне співвідношення CH_2O і карбаміду менше 1:1, зшивання не відбувається. При дальшому нагріванні затверджених карбамідних смол розщепленню піддаються спочатку вільні метилольні групи, потім алкоксильні і метиленові (останні спричиняють деструкцію смоли), і, накінець, при 200–240 °C розриваються зв'язки C–N в молекулі карбаміду.

Фізико-хімічні властивості і структура карбамідних смол

Карбамідні смоли представляють собою *в'язкі розчини*. Розчинність смолам надають функціональні групи – метилольні або алкоксильні. Від числа цих груп залежить ступінь розчинення смоли, а від їх природи – характер розчинності. Так, ступінь метилолування зумовлює розчинність смоли у воді, а число і вид алкоксильних груп – її розчинність у спиртах.

Смола містить фракції з різною розчинністю, співвідношення яких залежить від умов отримання смоли. Всі ці фракції взаємно розчинні. Більш гідрофобні фракції *солюбілізуються* більш гідрофільними фракціями, і навпаки. У випадку зменшення концентрації гідрофільних фракцій (наприклад, шляхом розведення), розчинність гідрофобних фракцій у водному розчині зменшується, і може статися їх *осадження*.

Карбамідні смоли не належать до колоїдів. Їх дуже велика в'язкість пояснюється *сольватацією* молекул смоли молекулами розчинника і *асоціацією* молекул смоли між собою. Молекулярна маса карбамідних смол не перевищує 700 і лише у випадку бутильованих смол досягає 800–1500. *Сольватація* і

асоціація смоли відбувається в результаті утворення водневих зв'язків. Встановлено, що практично всі активні атоми водню карбамідної смоли зв'язані водневими зв'язками або з розчинником (при проведенні реакції в полярному розчиннику, наприклад, у воді чи спирті), або з функціональними групами смоли в неполярному розчиннику чи в 100 %-вій смолі. Водневі зв'язки утворюють атоми водню груп $-NH-$, $-NH_2$ і $-CH_2OH$.

Водневі зв'язки справляють великий вплив на такі властивості смоли, як *в'язкість і стабільність*.

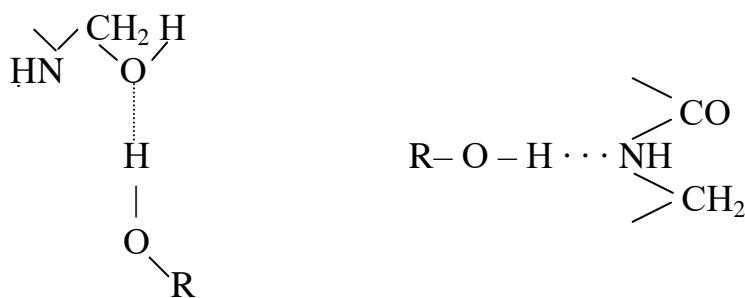
В'язкість смоли залежить від двох факторів: *ступеня поліконденсації* смоли і *вмісту* в ній *метилольних* груп, які утворюють водневі зв'язки. Вплив обидвох цих факторів на в'язкість смоли, особливо немодифікованих, які містять багато метилольних груп, рівнозначний. Вплив іміногруп, які також можуть утворювати водневі зв'язки, дуже незначний.

Великий вплив на в'язкість розчину смоли справляє *природа розчинника*. Водні і спиртові розчини, в яких молекули розчинника сольватують молекули смоли, мають меншу в'язкість, ніж розчини в так званих поганих розчинниках, чи в таких, молекули яких утворюють більше одного водневого зв'язку.

Стабільність смоли, тобто стійкість до дії зовнішніх умов, залежить перш за все від швидкості поліконденсації, від протікаючих паралельно реакцій приєднання формальдегіду, етерифікації і відщеплення реакційноздатних груп, а також від фізико-хімічних процесів, які викликають випадання осаду.

Смола *стабілізується* протонодонорними розчинниками, особливо водою і спиртом, так як утворює з ними водневі зв'язки. Ця стабілізація є результатом блокування атомів азоту і кисню молекулами розчинника, що утворюють з ними водневі зв'язки, і відносно слабо виражена. Але вона тим більша, чим більший радикал, зв'язаний з групою $-OH$, який приєднує атом кисню чи азоту.

Стабілізацію атомів кисню (гідроксильного і алкоксильного) та азоту утворенням водневого зв'язку з гідроксильними групами розчинника чи смоли можна представити так:



Аналогічно стабілізують смолу гліколи (зокрема, метиленгліколь) і розчинники, що містять групу $-NH-$.

Спостерігається також *самостабілізація* молекул смоли в результаті утворення внутрішньо- і міжмолекулярних водневих зв'язків. Самостабілізація призводить до того, що легко утворюються концентровані розчини смоли в розчинниках, які погано змішуються з нею, а при подальшому розведенні такими ж розчинниками відбувається розділення фаз або осадження смоли з розчину.

Більш ефективна *стабілізація* в результаті естерифікації метилольних груп смоли спиртами.

2.1.4. Отримання карбамідних смол

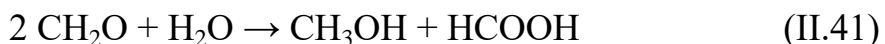
Процес утворення карбамідних смол – це конденсація метилольних груп, в результаті якої відбувається ріст молекул.

Цей процес дуже складний, оскільки в системі протікає декілька паралельних реакцій приєднання, конденсації і гідролізу за декількома механізмами, з різними константами швидкості і рівноваги, та відбуваються безперервні перетворення функціональних груп і зв'язків.

Смоли отримують в основному при *великих* концентрація реагентів і *змінних* значеннях рН. В ході реакції безперервно змінюється мольне співвідношення реагентів. Немодифіковані карбамідні смоли, які виробляються в промисловому масштабі, отримують при мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду 1,5:1–2,5:1 і температурі 94–97 °С. Конденсація, як

правило, проводиться в *дві стадії*: перша – в лужному середовищі, друга – в кислому.

На *першій стадії* карбамід розчиняють в підлужненому до рН дещо вище 7 формаліні. Процес розчинення карбаміду – ендотермічний, і він супроводжується незначним підвищенням рН. При температурі кипіння рН лужного розчину карбаміду в формаліні знижується дуже швидко до 6. Це викликано головним чином протіканням реакції Канніццаро:



а також частково окисненням формальдегіду киснем повітря:



Остання реакція не відбувається в нейтральному середовищі.

Перша стадія конденсації проводиться в нейтральному або близькому до нейтрального середовищі. Коли починається кипіння, проходить швидко зв'язування формальдегіду карбамідом, причому утворюються головним чином метилолкарбаміди. Швидкість конденсації зведена до мінімуму для того, щоб метилолкарбаміди не осаджувались внаслідок обмеженої розчинності. При швидкій витраті метилольних груп в результаті реакції конденсації, яка перевищує швидкість їх виникнення в результаті реакції приєднання (при занадто низькому рН), відбудеться *осадження* гідрофобного полімера, повністю або частково вільного від гідрофільних груп. Осадженню сприяє також наявність в розчині непрореагованого карбаміду, аміногрупи якого в реакції конденсації найбільш реакційноздатні.

Метилолкарбаміди (моно- і ди-) знаходяться в стані *динамічної рівноваги*. Коли прореагує більша частина карбаміду і монометилолкарбаміду, рівновага зміщується вліво і виділяється вільний формальдегід:



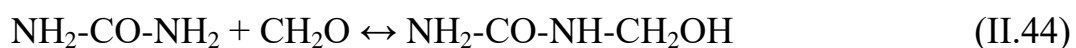
Число метилольних груп швидко зростає, одночасно збільшується число міжмолекулярних зв'язків і повільно росте в'язкість смоли. Коли утворюється необхідна кількість метилольних груп, конденсацію потрібно прискорити, що досягається зниженням рН (підкисленням) реакційної суміші. Зниження рН

смоли підкисленням на *другій стадії* реакції значно збільшує швидкість конденсації (приблизно 50–100 % на кожні 0,1 рН).

В кислому середовищі реакція може протікати до бажаного ступеня поліконденсації. Напря́м і швидкість реакції залежать виключно від рН. Реакцію отримання смоли можна затримати на потрібному етапі шляхом охолодження реакційної суміші і доведення її рН до такого значення (звичайно ≈ 7), при якому реакція протікає значно повільніше.

Момент закінчення поліконденсації визначають за ступенем суміщення смоли з деякими рідинами. Спочатку смола змішується з рідиною необмежено (при кімнатній температурі). В ході реакції настає момент, коли дуже сильне розведення проби конденсата вибраним реагентом-осаджувачом призводить до появи помутніння (осадження певних фракцій). Далі кількість осаджувача, що треба додавати до певного об'єму смоли, щоб викликати помутніння, зменшується. При визначеному співвідношенні осаджувач : смола конденсацію переривають нейтралізацією смоли і її наступним охолодженням. Конденсацію можна контролювати і за температурою помутніння.

В готовій смолі завжди присутні невеликі кількості непрореагованого формальдегіду. Якщо в готову нейтралізовану смолу ввести додатково карбамід, то він буде зв'язувати вільний формальдегід з утворенням метилолкарбамідів. Вміст вільного формальдегіду буде визначатися рівновагою при кімнатній температурі між вільним формальдегідом і дуже реакційноздатними аміногрупами карбаміду:



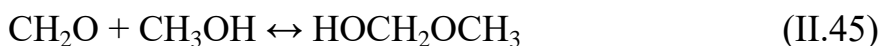
Отримані з додатковим введенням карбаміду смоли містять до 0,1 % вільного формальдегіду. Утворені при цьому метилолкарбаміди, солубілізовані молекулами смоли, не осаджуються з розчину і стабілізують смолу водневими зв'язками. Цей спосіб дозволяє знизити мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду в смолі і отримати більш гідрофобну та одночасно стабільну смолу, чого не можна досягнути, проводячи реакцію безпосередньо при зменшених мольних співвідношеннях реагентів.

Зменшити вміст вільного формальдегіду в смолі можна також введенням інших амінних мономерів.

Аміносмоли можна отримати при використанні концентрованих *розчинів формальдегіду* (наприклад, 80 %-них), так званих концентратів, стабілізованих карбамідом. При цьому без дистиляції отримують 60–70 %-ву смолу. При розрахунку мольних співвідношень слід враховувати наявність карбаміду-стабілізатора в формаліні. Реакція в концентрованих розчинах протікає значно швидше, ніж при використанні 30–40 %-вого формаліну, тому застосовуються більш високі рН. Карбамідні немодифіковані смоли, отримані на основі концентратів формальдегіду (які не містять метанолу), мають понижену стабільність і повинні додатково стабілізуватись метанолом або алканоламіном.

Формалін, призначений для отримання карбамідних смол, повинен містити не менше 3–4 % метанолу, так як метанол є дуже сильним стабілізатором смол.

Метанол, присутній в технічному формаліні, тормозить як реакцію метилолування аміногруп, так і конденсацію метилольних груп. Зменшення швидкості утворення метилольних груп викликане утворенням напівацеталей, які зменшують рівноважну концентрацію вільного формальдегіду:



Виникаючі метилольні групи можуть піддаватись метилюванню [реакція (II.18)], що призводить до зниження їх концентрації, і, відповідно, до уповільнення реакції поліконденсації.

Якщо реакція проводиться при температурі кипіння реакційної суміші, то метанол, крім того, зменшує швидкість реакції, знижуючи температуру кипіння.

Технології синтезу карбамідоформальдегідних смол

Карбамідоформальдегідні смоли в промислових масштабах найперше почали отримувати *рідкофазним методом*, за яким взаємодіють водні розчини формальдегіду і карбаміду.

Пізніше були розроблені технології, які є різновидами *гетерофазного*

методу отримання КФС. Суть цього методу полягає в тому, що гарячий газоподібний мономерний формальдегід, спеціально отриманий, або формальдегідовмісні контактні гази формалінового виробництва взаємодіють з концентрованим водним розчином карбаміду. В гетерофазному методі об'єднуються дві стадії: абсорбція формальдегіду із контактних газів і його реакція з розчином карбаміду. Тепло, що виділяється при екзотермічній реакції взаємодії формальдегіду і карбаміду, та виноситься з контактними газами, дозволяє проводити одночасне випарювання конденсаційного розчину і отримувати на виході з колони розчин з високою концентрацією моно- і диметилкарбаміду.

Виробництво КФС у промисловості здійснюється як за *періодичною*, так і за *безперервною* схемою.

Перевагою *періодичних процесів* є те, що реактор періодичної дії передбачає менше капіталовкладень, ніж реактор, що працює в безперервному режимі. *Особливістю* періодичних процесів є те, що вони дають можливість краще регулювати технологічні параметри процесів у тих випадках, коли доводиться працювати з різною за складом сировиною. Серед *недоліків* слід відзначити наступні: невисока продуктивність; значна тривалість процесів; великі енергетичні затрати, пов'язані з втратою теплоти в періоди завантаження сировини і вивантаження продукту; труднощі з механізацією і автоматизацією, складність обслуговування.

Безперервна схема виробництва КФС (при багатотоннажних виробництвах) дозволяє усунути недоліки періодичних процесів: немає простоювання обладнання, досягається вища продуктивність, є можливість повністю автоматизувати процес та полегшити працю обслуговуючого персоналу. Однак, він теж має ряд суттєвих *недоліків*, основними з яких є багатостадійність виробництва і значні енергетичні затрати, зв'язані з необхідністю охолоджувати розчин формаліну при його отриманні і концентрувати конденсаційний розчин смоли. Крім того, при складних

закономірностях синтезу отримуваних речовин, при переході до безперервної схеми отримується продукт з погіршеною якістю.

Відомі способи одержання КФС з більшою, ніж дві, кількістю стадій, з багатоетапним введенням карбаміду для підтримання певного мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду, з стадією загущування реакційної суміші до 60-70 %-вої концентрації перед доконденсацією смоли з карбамідом. Існують технології синтезу карбамідоформальдегідних смол під тиском.

Карбамідоформальдегідні полімери в промисловості одержують у вигляді конденсаційних розчинів, розчинів полімеру і сухого полімеру. Конденсаційні являють собою суміш моно- і диметилполіхлоридних карбаміду, здатних до подальшої конденсації з утворенням макромолекул смоли. Використання висококонцентрованих форконденсатів дає можливість одержувати КФС з високою масовою часткою сухого залишку без додаткових енергетичних затрат на концентрування смоли, виключає утворення надсмольних вод, скорочує цикл синтезу готових смол і збільшує продуктивність обладнання.

Технологічна схема процесу одержання низькотоксичної КФС з форконденсату періодичним способом

Основною вихідною сировиною для одержання низькотоксичної КФС за періодичною технологічною схемою є *форконденсат* – напівпродукт, технологічний розчин моно- і диметилполіхлоридних карбаміду та розчиненого у воді формальдегіду. Вміст твердих речовин 55–65 %, мольне співвідношення Ф:К=1,9–2,2:1, вміст метанолу не більше 7 %, рН=7–8, густина при 20 °С становить 1,25–1,27 г/см³.

Одержання карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату відбувається періодичним способом в одному реакторі. Процес доконденсації смоли проводиться при перемінному показнику рН і високій температурі в корозійному середовищі, тому необхідне використання реактора з нержавіючої сталі. Із врахуванням корозійних властивостей речовин передбачене також використання нержавіючої сталі для трубопроводів конденсаційного розчину

на вузлі приготування і дозування розчину хлориду амонію, та на вузлі дистиляції реакційної води.

Доконденсація форконденсату проводиться в реакторі 2 (вертикальний циліндричний апарат з еліптичними днищами, об'єм – 25 м³, діаметр – 2,8 м, висота – 4 м, обладнаний мішалкою рамною (швидкість 45 об/хв) (рис.2.4). В реакторі передбачено:

- використання рамного перемішуючого пристрою з заміною моторредуктора;
- монтаж двох внутрішніх змієвиків, один з яких – двозахідний.

Така конструкція має забезпечити в реакторі необхідну високу інтенсивність перемішування і теплообміну, що включає процеси як нагрівання, так і охолодження.

Всі стадії технологічного процесу забезпечені необхідними контрольно-вимірювальними приладами та засобами автоматизації з відповідними блокуваннями.

Карбамід за допомогою вакууму засмоктується в бункер 1 зі складу сировини в кількості, розрахованій на одну операцію доконденсації КФС і контрольованій тензовагами, та подається в реактор 2 також з допомогою вакууму. Для створення вакууму передбачене встановлення вакуум-насосу ВН-1. Подача форконденсату в реактор здійснюється самоналивом із реакційної колони, де утворюється форконденсат, або насосом із буферної ємності для збирання форконденсату. Кількість форконденсату в реакторі контролюється рівнеміром, і подача автоматично припиняється при досягненні визначеного рівня.

Реактор обладнаний двома змієвиками, один з яких використовується для охолодження реакційної маси зворотною водою, а другий – двозахідний – для нагрівання реакційної маси насиченою парою. Подача теплоносієв в змієвики регулюється вручну.

Подачею розчину NH_4Cl в реактор рН реакційної суміші знижується до 4,3–4,8. Розчин NH_4Cl (20 %-вий) готується в ємності 7 і через мірник 6 необхідна кількість подається в реактор.

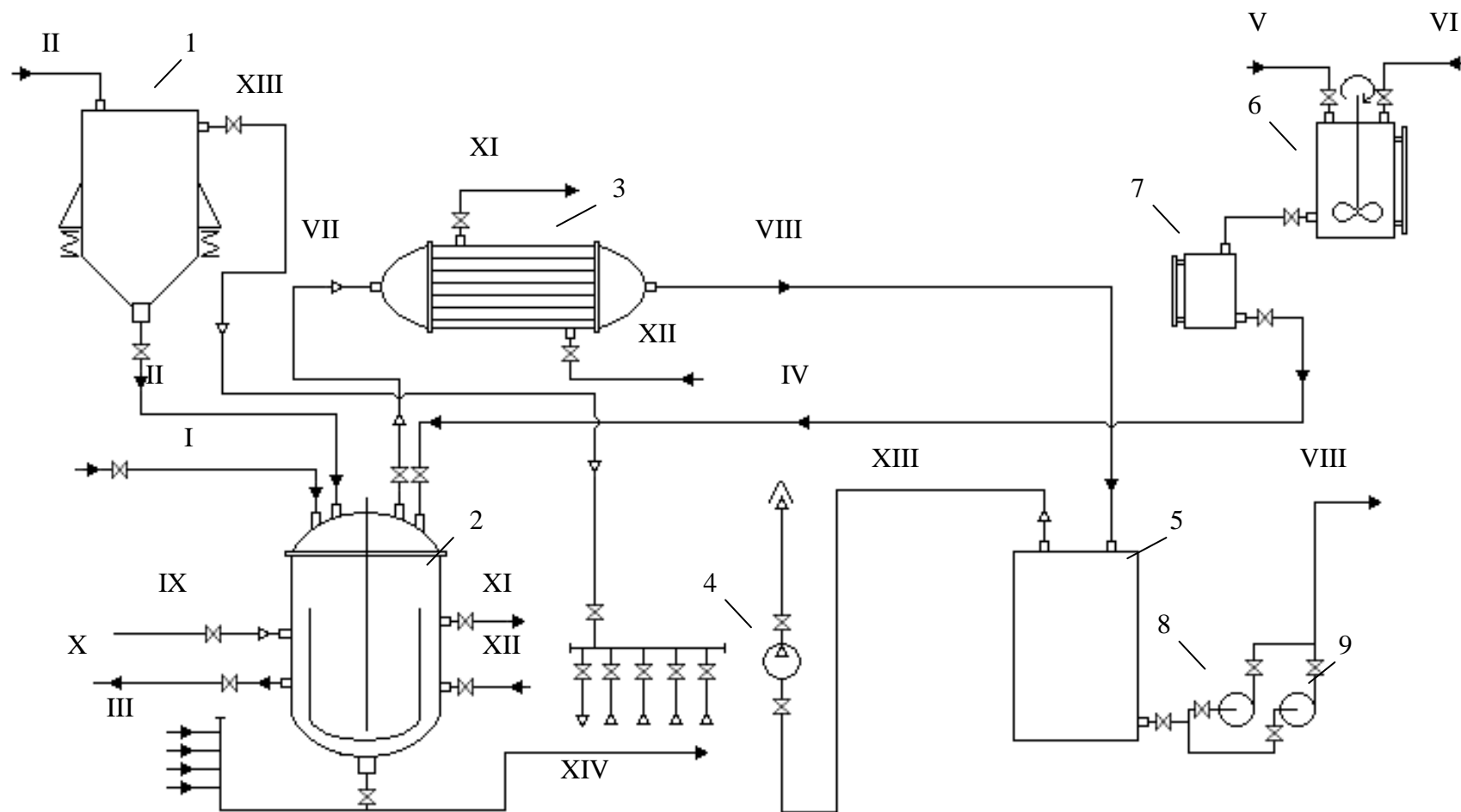


Рис.2.4. Технологічна схема дослідно-промислової установки по виробництву малотоксичної карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату періодичним способом

Апарати: 1-бункер для зважування карбаміду; 2-реактор з рамною мішалкою і змієвиками; 3-теплообмінник-конденсатор для конденсації парів води, 4-вакуум-насос ВН-1; 5-ємність для збору конденсату; 6-мірник для NH_4Cl ; 7-апарат для приготування розчину NH_4Cl ; 8,9-насоси для відкачування конденсату в систему очищення стічних вод.

Потоки: I-форконденсат; II-карбамід; III-розчин NaOH ; IV-розчин NH_4Cl ; V- NH_4Cl ; VI-обезметанолена вода для приготування розчину NH_4Cl ; VII-водяна пара з формальдегідом і метанолом; VIII-конденсат на очистку; IX-пара, X-конденсат; XI-гаряча вода, XII-холодна вода; XIII-вакуум; XIV-готова КФС.

Після завантаження всіх необхідних компонентів реактор герметизується і нагрівається до температури 95–105 °С подачею пари в двозахідний змійовик. Включається мішалка для перемішування реакційної суміші впродовж 4–4,5 год. В процесі кислої доконденсації форконденсату через кожну годину відбирається проба смоли для визначення точки помутніння, досягнення якої при 42 °С означає закінчення процесу доконденсації. Після закінчення процесу доконденсації в реактор подається 20 %-вий розчин NaOH для підняття рН реакційної суміші до 6,7–7,5. Розчин NaOH передбачено подавати знизу реактора.

Температура, в'язкість і показник рН реакційного середовища контролюється автоматично впродовж всього технологічного процесу.

Для підвищення концентрації одержаної КФС в схемі передбачено випаровування води із готової смоли при вакуумі, що знижує необхідну температуру. Вакуумне випаровування води проводиться при вакуумі 0,06 МПа впродовж 2–3 год, при цьому концентрація смоли (сухий залишок) збільшується з 58 % до 65–66 %. Водяна пара з домішками формальдегіду і метанолу конденсується і охолоджується в конденсаторі 3 розсолем до температури 30–40 °С. Охолоджений конденсат збирається в ємності 5, звідки насосами 8 і 9 відкачується в систему очистки і обезметанолювання стічних вод.

Для стабілізації і підтримання необхідного рН смоли додатково вносять буру і крейду через засипні пристрої, що знаходяться над реактором.

Процес охолодження готової смоли розділено на два етапи:

- охолодження оборотною водою до 45 °С в реакторі;
- охолодження розсолем до 30 °С в існуючих за промисловою технологією стандартизаторах.

Готову охолоджену смолу зі стандартизаторів перекачують насосами в ємності на склад готової продукції, звідки вона відвантажується споживачам.

Для промивання реакторів вода подається на спеціальні пристрої, змонтовані в реакторі. Забруднена залишками смоли промивна смола відкачується насосами 8 і 9 в ємності на приготування розчину карбаміду.

2.2. Поліконденсація меламіну з формальдегідом

Дослідження процесу конденсації меламіну із формальдегідом були початі в 1935 р. в Швейцарії («Ciba»). Інтерес до одержуваних смол через їх цінні властивості зріс дуже швидко, і вже в 1940 р. з'явилися численні патенти і публікації з цієї проблеми. Меламін – амід ціанурової кислоти – приєднує формальдегід з утворенням смол, механізм отримання яких подібний до механізму отримання карбамідних смол.

2.2.1. Реакція приєднання формальдегіду до меламіну

Продуктами першої стадії взаємодії меламіну з формальдегідом є *кристалічні метилольні сполуки*. Реакції утворення метилольних сполук зворотні, їх швидкість і рівновага не залежать безпосередньо від концентрації водневих іонів.

Метилолмеламін утворюється при розчиненні меламіну в нейтралізованому лугом формаліні і проведенні реакції при 60–80 °С у слаболужному середовищі. Оскільки меламін є слабоосновною речовиною, рН розчину після розчинення його дещо зростає (з 7 до 8,5). При 35–40 °С у

лужному середовищі (рН до 10,6) утворюються виключно метилольні сполуки, реакція конденсації не відбувається.

На рис. 2.5. показано вплив температури на швидкість приєднання формальдегіду до меламіну.

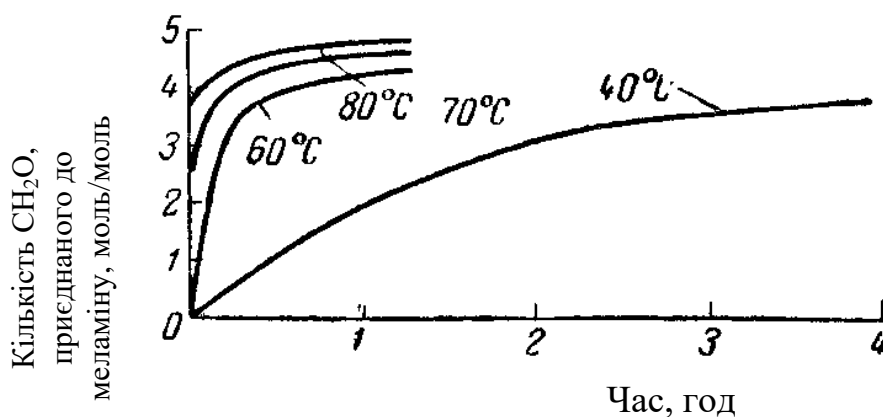


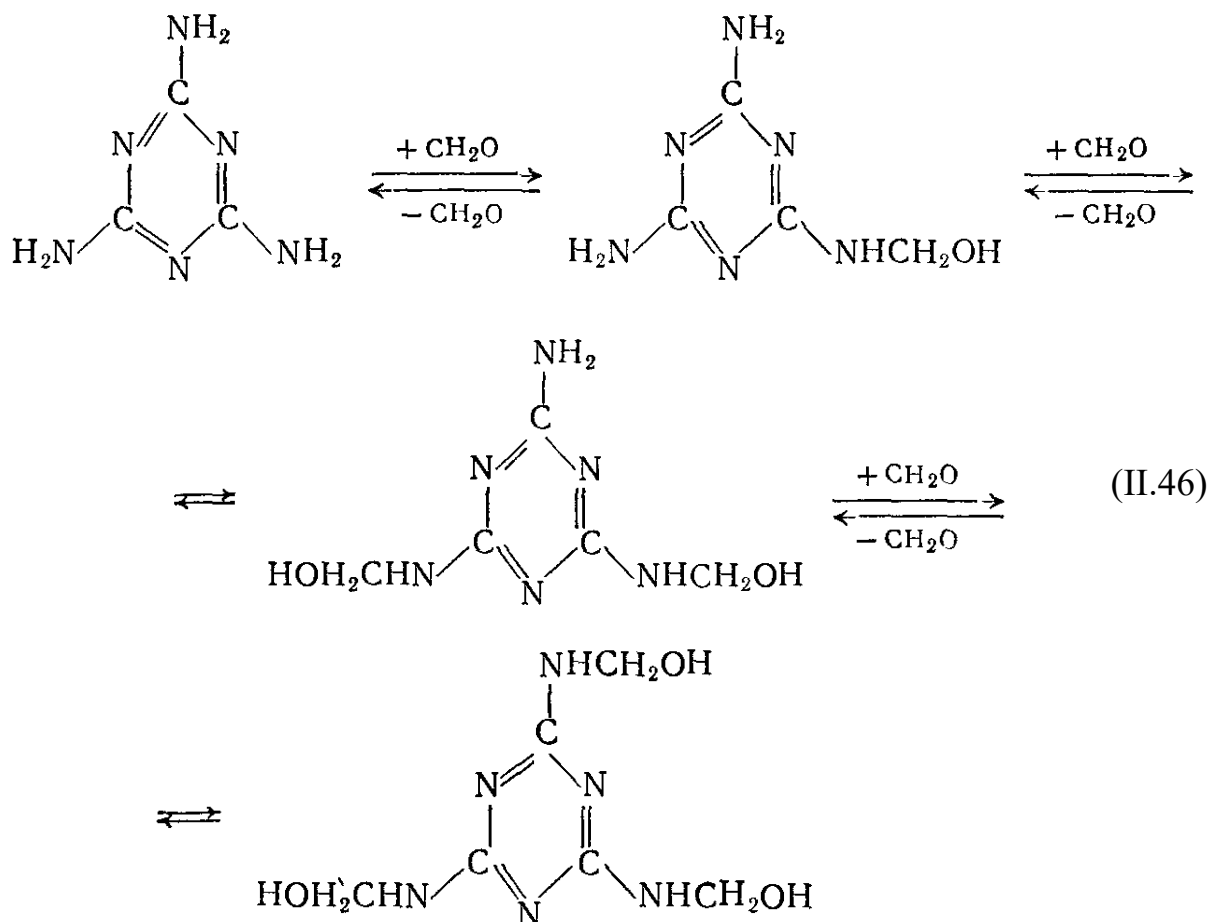
Рис. 2.5. Залежність швидкості приєднання формальдегіду до меламіну від температури при мольному співвідношенні формальдегіду і меламіну 6 : 1, рН=7 і $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 25\%$.

Слід звернути увагу на різке зростання швидкості приєднання формальдегіду при підвищенні температури з 40 до 60 °С. Це зумовлено слабкою розчинністю меламіну при температурі нижче 40–50 °С, внаслідок чого реакція протікає в гетерогенному середовищі, і швидкість її обмежена швидкістю розчинення меламіну. При температурі вище 60 °С відбувається швидке розчинення меламіну, і реакція проходить в гомогенному середовищі.

При охолодженні до кімнатної температури метилолмеламіни осідають із розчину у вигляді білого дрібнокристалічного осаду, і можуть бути виділені фільтрацією, промиванням і висушуванням при температурі до 50 °С. Звичайно одержують суміш метилолмеламінів, крім випадків, коли використовується великий надлишок формаліну для досягнення максимального ступеня метилолування.

Триметилолмеламін кристалізується з двома молекулами води. Він не має певної температури плавлення, у воді розчиняється трохи краще, ніж меламін. Розчинність всіх метилолмеламінів майже однакова, тому розділити їх дуже важко, через це торговий продукт, як правило, є сумішшю.

Вільні аміногрупи поступово реагують із формальдегідом і утворюються моно-, ди- і триметилполпохідні:



Ці реакції – екзотермічні; вони протікають досить швидко, рівновага сильно зміщена вправо (константа рівноваги при 80 °C рівна 0,04), так що вони практично незворотні. Заміщення одного атома водню в групі -NH₂ меламіну приводить до виникнення вторинних аміногруп, реакційна здатність яких менша. Наступне метилолування має слабкий лінійний активізуючий ефект, тому навіть при мольних співвідношеннях CH₂O : меламін менше 3 можна одержати ступінь метилолування більше 3.

Приєднання шести молекул формальдегіду до меламіну призводить до отримання *гексаметилполмеламіну*. Ця реакція слабо ендотермічна, її швидкість в 1,5 раз менша, ніж швидкість утворення триметилполмеламіну. Швидкість реакції приєднання формальдегіду до іміногрупи у багато разів менша швидкості реакції відщеплення. Наприклад, при мольному співвідношенні

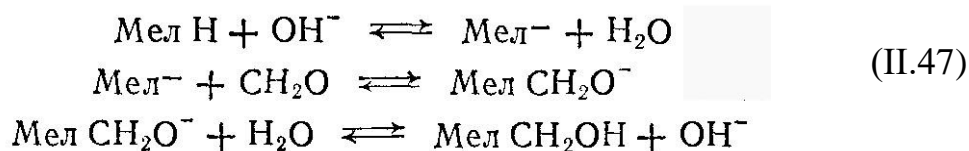
вихідних реагентів Ф:К=6:1 середня величина константи рівноваги реакції метилолування іміногрупи складає:

Температура °С	60	70	80
К	3,78	2,23	1,46

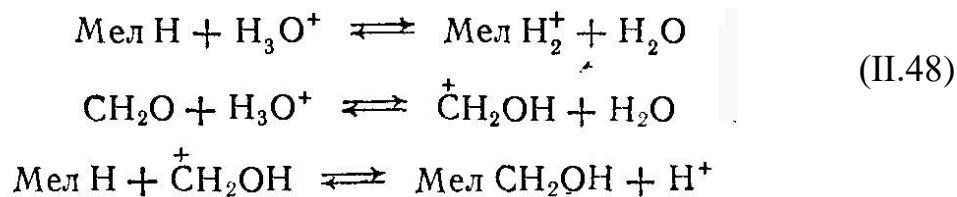
Утворення *тетра-, пента- і гексаметилолмеламінів* в розчинах із низькими концентраціями експериментально не підтверджено. Щоб досягти високого ступеня заміщення меламіну, реакцію слід проводити при підвищеній температурі і у присутності надлишку формальдегіду.

Схема каталізу реакції метилолування меламіну:

у лужному середовищі

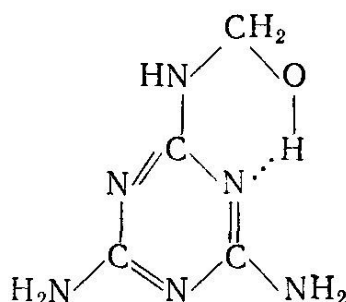


у кислому середовищі



де Мел – радикал меламін.

Великий вплив на реакційну здатність метилолмеламіну мають стабілізуючі його внутрішньомолекулярні водневі зв'язки метилових груп. Легкість утворення і стабільність *моно-, ди- і триметилолмеламінів* можна пояснити виникненням водневих зв'язків між протонами гідроксильних груп і азотом кільця:



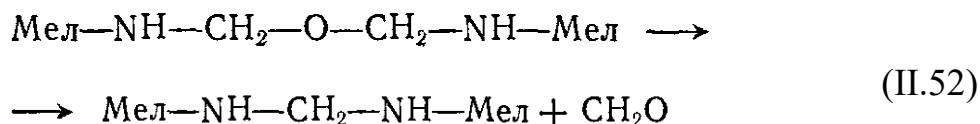
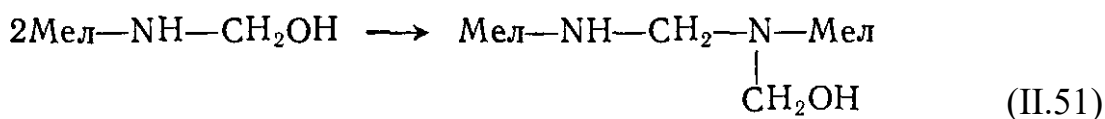
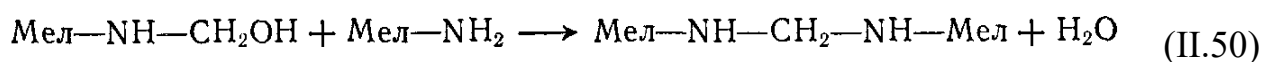
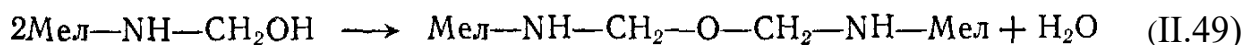
еламін реагує із формальдегідом в діаміноімінній формі, причому виникають метилольні групи *трьох видів*: не зв'язані водневими зв'язками, зв'язані водневими зв'язками в кільці, зв'язані водневими зв'язками з киснем другої метилольної групи при тій ж самій аміногрупі.

Метилольні групи *першого типу* реакційноздатні і можуть взаємодіяти з групами другого або третього типу з утворенням диметиленетерних зв'язків. Диметиленетерні зв'язки з групами *третього типу* не стабільні; легко відщеплюється формальдегід і утворюються метиленові зв'язки. Ди-, три- і тетраметилолмеламіни мають тільки одну групу першого типу, пентаметилолмеламін – дві, а гексаметилолмеламін, виступаючий вже у формі триамін-сим-триазина, – три метилольні групи першого типу і три – третього.

Метилолмеламіни є слабкішими основами, ніж меламін, і у міру збільшення вмісту метилольних груп їх основність зменшується.

2.2.2. Реакції конденсації метилольних груп

Конденсація метилольних груп меламіну з утворенням міжмолекулярних зв'язків може відбуватися в кислому середовищі, в нейтральному і в лужному. Можливі наступні реакції:



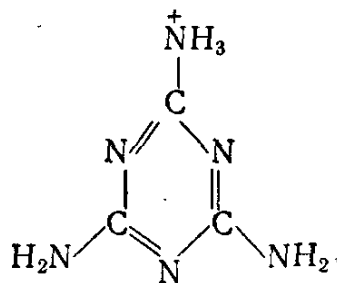
де Мел – залишок меламіну або метилолмеламіну.

Так само реагують сполуки з дизаміщеним азотом $\text{Мел}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

Під час конденсації триметилолмеламіну виникають як метиленові зв'язки, так і диметиленетерні, причому їх кількісне співвідношення залежить від умов реакції. У реакції меламіну з формальдегідом при співвідношенні 1:2

утворюються головним чином метиленові зв'язки, а при конденсації гексаметилолмеламіну – майже виключно диметиленетерні.

Значний вплив має рН. У нейтральному або слаболужному середовищі (особливо при високому ступені метилолування меламіну) перевага виявляється на стороні реакції виникнення диметиленетерних зв'язків. І навпаки, при рН нижче 7 протікають реакції конденсації з утворенням метиленових зв'язків, причому існуючі етерні зв'язки розщеплюються з виділенням формальдегіду. Велику реакційну здатність меламіну і його похідних в кислому розчині можна пояснити виникненням катіона меламіну, наприклад:



Механізм виникнення метиленових зв'язків такий ж, як у випадку з карбамідом. Спочатку утворюється катіон метиленмеламіну, який взаємодіє з аміногрупою меламіну або метилольною групою метилолмеламіну. Швидкість реакції виникнення метиленових зв'язків в кислому або нейтральному середовищі, коли реакція метилолування протікає дуже швидко, пропорційна добутку концентрацій $[Мел]^2 [CH_2O]$.

2.3. Поліконденсація тіокарбаміду з формальдегідом

Тіокарбамід взаємодіє із формальдегідом в слабокислому, нейтральному і слабоосновному середовищі, утворюючи кристалічні метилольні похідні, аналогічні метилолкарбаміду (механізми реакції також подібні). Реакція приєднання – другого, а розкладу – першого порядку. Ці реакції помітно прискорюються в присутності основних каталізаторів.

Метилолтіокарбамід важко відокремити від метилолкарбаміду, бо він краще розчиняється у воді і легко розкладається при температурі вище 50 °С. Їх

кристалізацію можна полегшити конденсацією реакційної суміші під вакуумом і охолодженням при температурі нижче 0°C.

При конденсації метилолтіокарбаміду в кислому середовищі при підвищеній температурі утворюються метиленові зв'язки, а в лужному – диметиленетерні.

Смоли на основі тіокарбаміду мають лінійну будову:



При сильному підкисленні розчину метилолтіокарбаміду або розчину тіокарбаміду у формаліні (при співвідношенні тіокарбамід: формальдегід = 1:1) осідають нерозчинні мікрокристалічні метилентіокарбаміди із ступенем поліконденсації 3–4.

Найнижчий із продуктів конденсації – *метилендитіокарбамід* – розчиняється важче, ніж аналогічний метилендикарбамід. Нижче приведені дані про розчинність у воді деяких сполук:

	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CH}_2(\text{NHCONH}_2)_2$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CH}_2(\text{NHCSNH}_2)_2$
Розчинність при 21 °C, г/100 мл	109	25	18	0,35

Поліметилентіокарбамід не розчиняється в більшості органічних розчинниках, крім диметилформаміду і розплавленого капролактаму.

При нагріванні метилолтіокарбаміду в слабнокислому розчині протікає реакція поліконденсації. Спочатку утворюється дуже стабільна гідрофільна смола, потім смола гідрофобна, яка відділяється від водного шару навіть при температурі кипіння, і нарешті гель, який утворюється після тривалого нагрівання гідрофобної смоли. Тіокарбамідні смоли є високов'язкими розчинами як для низькомолекулярних сполук, що містять в молекулі 4–5 залишків тіокарбаміду (молекули ці діалізуються через напівпроникні плівки).

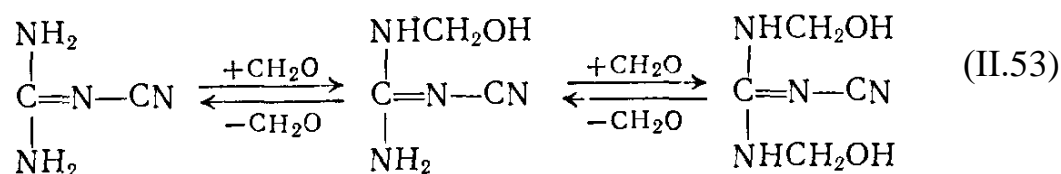
Під час нагрівання водного розчину тіокарбаміду невелика кількість його піддається ізомеризації в роданід амонію; він в свою чергу взаємодіє з

формаліном, виділяючи вільну кислоту. Процес, таким чином, стає автокаталітичним.

Тіокарбамідні смоли затверджуються повільніше, ніж карбамідні, а після затвердження характеризуються крихкістю і високою водостійкістю. При взаємодії *етилентіокарбаміду* з формальдегідом утворюється сполука із ступенем поліконденсації 3, нерозчинна в органічних розчинниках, навіть в диметилформаміді і капролактамі.

2.4. Поліконденсація диціандіаміду з формальдегідом

Перші досліді по конденсації диціандіаміду з формальдегідом провів в 1919 р. Валлаш. На першій стадії реакції утворюються метилольні групи:



Ця реакція екзотермічна, теплота реакції ~10 ккал/моль. У чистому вигляді виділений *монометилолдиціандіамід* (температура плавлення 118–121 °С) і *диметилолдиціандіамід* (температура плавлення 112–113 °С). Теоретично можна отримати три- і тетраметилольні похідні. Реакції отримання моно- і диметилолдиціандіаміду другого порядку; енергія активації першої реакції рівна 22, а другої 10 ккал/моль. Зворотні реакції є реакціями першого порядку, енергії їх активації рівні відповідно 30 і 20 ккал/моль.

Швидкість реакції зростає із збільшенням рН, однак оптимальне значення рН=8–10. При рН нижче 7 диціандіамід піддається гідролізу, утворюючи гігроскопічний, сильно основний диціандіамін (гуанілкарбамід), наявність якого в затверджених смолах різко знижує їх водостійкість.

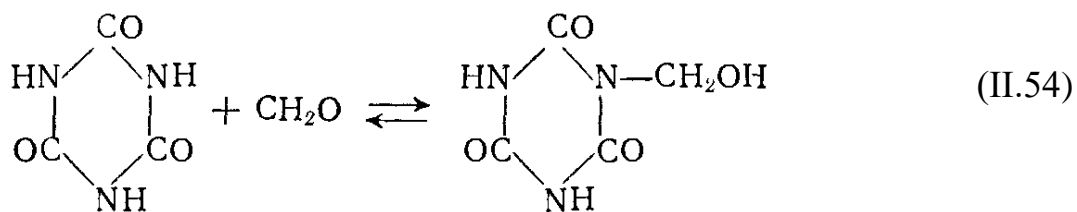
Диціандіамідні смоли мають катіонну структуру. Етери метилолдиціандіамідів можна одержати етерифікацією надлишком метанолу у присутності невеликої кількості НСl. Диціандіамідоформальдегідні смоли отримують шляхом конденсації як мінімум 2 моль СН₂О з 1 моль диціандіаміду

при рН 8–10; найчастіше мольне співвідношення формальдегіду і диціандіаміду становить 3:1. Із зменшенням мольного співвідношення збільшується гідрофобність смоли. Процес поліконденсації прискорюється при збільшенні рН, і при рН 11–12 навіть при кімнатній температурі утворюється гідрофобна смола.

Водостійкість затверджених диціандіамідних смол невисока, не дивлячись на те, що ці смоли значною мірою гідрофобні. Тому немодифіковані диціандіамідні смоли застосовуються рідко, найчастіше в сумішах з меламіном або карбамідом (у текстильній і паперовій промисловості). Диціандіамідні смоли можуть затверджуватися як в кислому середовищі, так і в нейтральному і лужному.

2.5. Поліконденсація ціанурової кислоти з формальдегідом

Ціанурова кислота існує в двох таутомерних формах. З формальдегідом взаємодіє кетоімінна форма ізоціанурової кислоти. Приєднання формальдегіду і подальша конденсація відбуваються досить важко. При рН=7 навіть у присутності надлишку формальдегіду (3:1) монометилізоціанурова кислота знаходиться в рівновазі з ізоціануровою кислотою:



При рН 2–5 утворюються *моно-, ди- і триметилольні похідні* і їх суміші, які у міру видалення води з реакційного середовища перетворюються на димери і тримери, з'єднані диметиленетерними і метиленовими містками. Продукт конденсації є гідрофільною смолою, що містить досить велику кількість метилольних груп. Після нагрівання до 100 °С смола поступово набуває в'язкості і переходить в твердий нерозчинний стан. При температурі вище 160 °С смола розкладається з виділенням ціанурової кислоти.

Властивості смоли у великій мірі залежать від типу кислоти, використаної для підкислення реакційної суміші. При використанні фосфорної кислоти виходить смола з найкращою розчинністю, соляної – з високою термостійкістю, а сірчана кислота спричиняє деструкцію при нагріванні. Ціануроформальдегідні смоли розчиняються в етерах і кетонах, вони не знайшли ще практичного застосування, але в співполімеризації з фенолом дають чудові фенолоціанурові пресматеріали.

2.6. Поліконденсація гуанідину з формальдегідом

Гуанідин є сильною основою. Наявність аміногруп надає гуанідину здатності до реакцій з формальдегідом, а наявність сильнополярної і гідрофільної іміногрупи суттєво впливає на поведінку гуанідину в цих реакціях. Гуанідин звичайно реагує у вигляді *солі*. Перша стадія реакції – це приєднання формальдегіду до гуанідину з утворенням метилольних похідних. Виявлено, що 1 моль гуанідину у формі роданіду може зв'язати близько 2,3 моль формальдегіду, а у формі карбонату – близько 2,7 моль формальдегіду. Як у кислому, так і в лужному середовищі кількість зв'язаного формальдегіду однакова, і може досягати 3 моль на 1 моль гуанідину. Припускається, що в реакції бере участь іміногрупа:



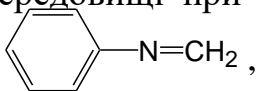
Метилолування гуанідину зменшує його основність. *Метилолгуанідини* конденсуються повільно (наприклад, в розчині не желатинізуються впродовж 80 год навіть при pH=2), одержані з них гуанідинові смоли мають дуже невеликий ступінь поліконденсації і низьку в'язкість. Тому гуанідин звичайно конденсується в суміші із іншими аміносполуками, для яких характерна підвищена здатність до конденсації, як, наприклад, карбамід або меламін. Гуанідин надає цим смолам значну гідрофільність навіть при високому ступені поліконденсації і основні властивості. Основність тим менша, чим більше

заміщений гуанідин. Смолу, що містить гуанідин, можна затверджувати в нейтральному середовищі.

2.7. Аніліноформальдегідні полімери

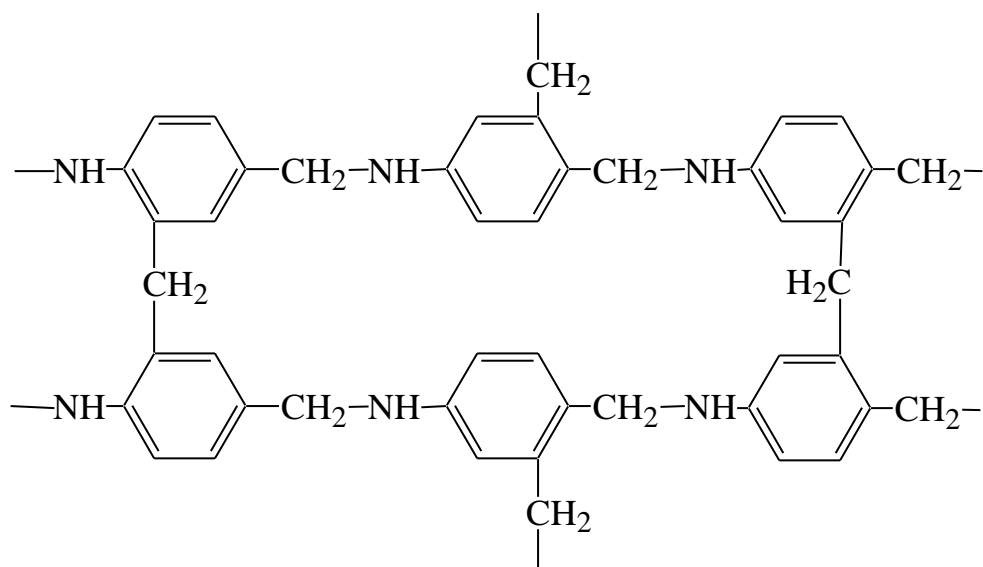
Анілін легко взаємодіє з формальдегідом, утворюючи залежно від їх співвідношення і умов проведення реакції низькомолекулярні продукти або олігомери, з яких можна одержати полімери шляхом тривалого нагрівання.

В лужному і нейтральному середовищі при мольному співвідношенні 1:1 утворюється *метилендифеніламін*,  *що* перегрупується в *n,n'*-діамінодифенілметан $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$, який використовують для виробництва поліамідів, поліпіромелітимідів.

Вважають, що в слабнокислому середовищі при такому співвідношенні реагентів, утворюється *метиленанілін* , який в чистому вигляді виділити не вдається. В осад з водного розчину виділяється тример – *ангідроформальдегіданілін*, який при нагріванні в присутності кислот утворює лише олігомерні продукти.

В сильнокислому середовищі в якості проміжного продукту утворюється *ангідроамінобензиловий спирт* $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{OH}$, що легко перетворюється при нагріванні в термопластичний олігомер лінійної будови.

Якщо збільшити співвідношення формальдегід:анілін до 2:1, то одержуємо *о, п – диметололанілін*, який сприяє утворенню полімера просторової структури:



В процесі тривалого нагрівання такий полімер можна перевести в неплавкий і нерозчинний стан.

2.8. Безформальдегідні полімери на основі амідів

З використанням амідної сировини можливе виробництво полімерів без участі формальдегіду і альдегідів взагалі.

Існують широкі можливості одержання високомолекулярних речовин, зокрема полікарбамідів з карбаміду. Вже при 140–150 °С карбамід починає ізомеризуватися в ціанат амонію, який далі з виділенням аміаку перетворюється в ціанову та ізоціанову кислоти. Причому ціанова кислота HOCN моментально ізомеризується, тому співвідношення між існуючими формами складає $\text{HNCO} : \text{HOCN} = 100 : 3$.

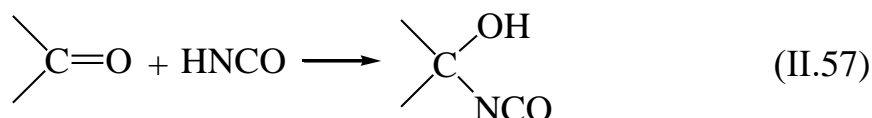
Ізоціанова кислота також хімічно активна, і при відсутності в розплаві інших реагентів взаємодіє з вільними молекулами карбаміду, утворюючи біурет і тримеризується далі в ізоціанурову чи ціанурову кислоту, властивості і великі можливості яких в процесах синтезу смол вже розглянуті.

Крім цього, ізоціанова кислота при наявності відповідних реагентів може вступати в реакції:

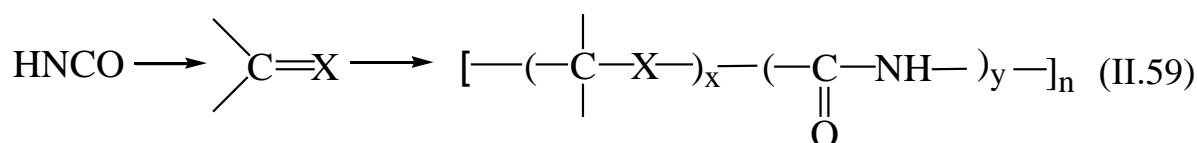
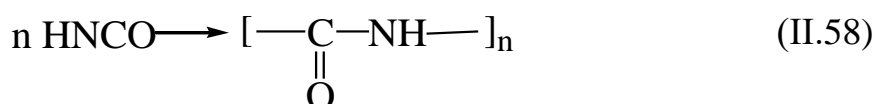
1. З протонодонорними сполуками, утворюючи відповідні амідні похідні. Наприклад, вода гідролізує її з утворенням карбамінової кислоти, яку можна використати для наступних синтезів:



2. З сполуками, що мають подвійні і т. п. зв'язки, з відщепленням протона утворює ізоціанати:



3. Полімеризації або співполімеризації з ненасиченими сполуками:

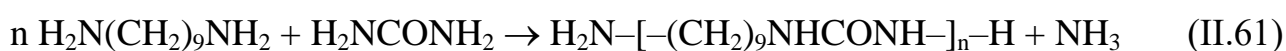


В такий спосіб можна використовувати реакції з альдегідами, кетонами, вініловими етерами і етенами.

При взаємодії з моноамінами, наприклад аніліном, одержуємо дизаміщені похідні карбаміду:



Використання діамінів, особливо з більшою довжиною ланцюга ($\text{C} \geq 8-9$), забезпечує утворення полімерів – *полікарбамідів* з властивостями, подібними до поліамідів:



Одночасно з діамінами в подібних синтезах можна використовувати гліколі, дихлорпохідні чи інші поліфункціональні органічні сполуки, що створює практично необмежені можливості для синтезу нових ВМС.

РОЗДІЛ 3

ЗАТВЕРДЖУВАЧІ АМІНОСМОЛ

Реакцію поліконденсації амінних мономерів з формальдегідом проводять до отримання лінійних молекул смоли з подальшим їх розгалуженням і зшиванням. Ці процеси каталізуються іонами H_3O^+ або OH^- . Застосовують найдешевші кислоти і основи, наприклад соляну кислоту і гідроксид натрію. При затвердженні смол прагнуть забезпечити високу швидкість процесу, однак важливо також зберегти потрібну життєздатність. Тому застосовують спеціально підібрані сполуки з каталітичними властивостями, які здатні змінювати рН в певних межах. В більшості випадків затвердження смоли відбувається в кислому середовищі, тому використовують *кислотні затверджувачі* (каталізатор затвердження). Швидкість затвердження зростає у міру зниження рН і збільшення кислотності смоли.

Швидкість затвердження є вирішальним фактором при визначенні економічності і доцільності застосування смоли. Максимальна кількість затверджувача, яку можна додати до смоли, зумовлена тим, яка потрібна життєздатність в умовах зберігання або переробки при звичайній або підвищеній температурі. Не можна, прагнучи скоротити тривалість затвердження смоли в кислому середовищі, збільшити кількість затверджувача, оскільки життєздатність смоли в новоствореному середовищі може бути недостатньою. І навпаки, необхідний мінімум затверджувача є вирішальним в питанні про рентабельність, а іноді і про можливість застосування. Важливо знайти оптимальне співвідношення для конкретних умов використання смоли.

Окрім *кислотності* затверджувача певне значення має (особливо для пресування при підвищеній температурі) *леткість* компонентів затверджувача. Затверджувачі і продукти їх розкладу повинні бути по можливості нелеткими при температурі пресування. Це не є істотною перешкодою до застосування кислот, особливо при кімнатній температурі, оскільки атоми азоту в амінопластах – слабоосновні, і легко зв'язують молекули кислот, утворюючи малолеткі солі.

Залежно від призначення амінопластів вимоги, що ставляться до затверджувача, різні. Для *пресматеріалів*, перш за все карбамідних, необхідні

нейтральні затверджувачі, що дозволяють достатньо довго зберігати сухий пресматеріал без втрати його пластичності.

Життєздатність смоли, яку використовують для отримання *шаруватих пластиків*, може бути меншою – декілька діб, які проходять між просоченням і висушуванням паперу для шаруватих пластиків і його пресуванням. Проте в цьому випадку необхідна достатня стабільність смоли, що містить затверджувач, під час сушки при підвищеній температурі (100–120 °C).

Життєздатність рідких сумішей смол з затверджувачем, призначених для отримання *карбамідних клеїв*, коливається від декількох хвилин до декількох годин, залежно від способу їх затвердження.

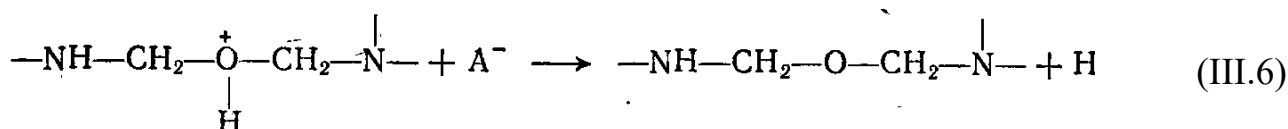
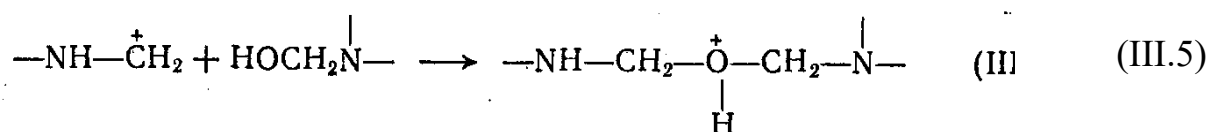
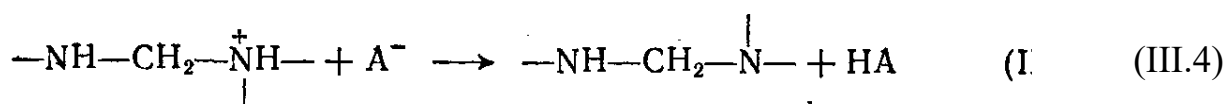
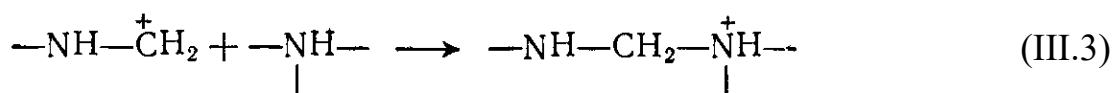
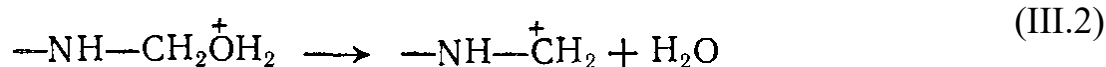
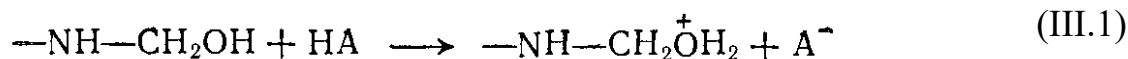
Для одержання карбамідоформальдегідної *вспіненої маси*, властивості якої залежать від швидкості желатинізації і затвердження при кімнатній температурі, застосовують сильні кислоти.

Лакові смоли стабілізують спиртами, тому як затверджувачі можна використовувати дуже сильні кислоти, що дозволяють затверджувати лаки при кімнатній температурі після випаровування спирту. У присутності слабких кислот спиртні розчини таких смол залишаються стабільними дуже довгий час.

Не існує класифікації затверджувачів для амінопластів за їх призначенням (наприклад, для пресматеріалів, клеїв, лаків і т. д.), оскільки один і той ж затверджувач може бути використаний для різних цілей. Значно легше *класифікувати* затверджувачі за *механізмом їх дії*.

Затверджувачі застосовуються головним чином для карбамідних смол і пресматеріалів, які в нейтральному або основному середовищі затверджуються дуже поволі. Швидкість затвердження меламінових смол при підвищеній температурі взагалі достатня без використання затверджувачів, а при кімнатній температурі навіть сильні затверджувачі незначно прискорюють їх затвердження. Тому затверджувачі переважно застосовуються для змішаних смол, наприклад меламінокарбамідних. Сильні затверджувачі необхідні також для бензогуанамінових смол, що відрізняються низькою реакційною здатністю.

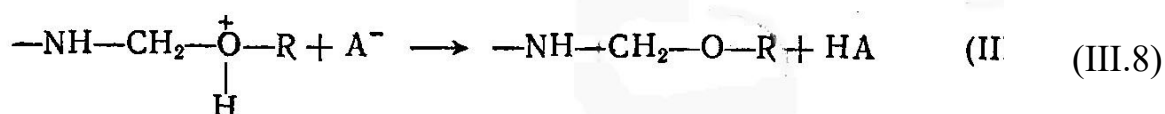
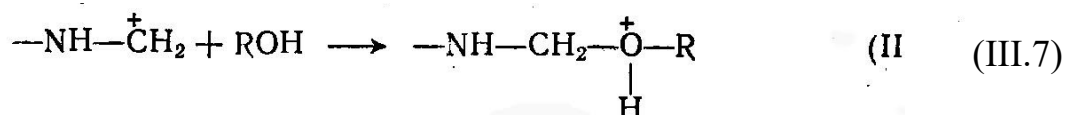
Кислотний каталіз процесу затвердження смоли протікає за наступною схемою:



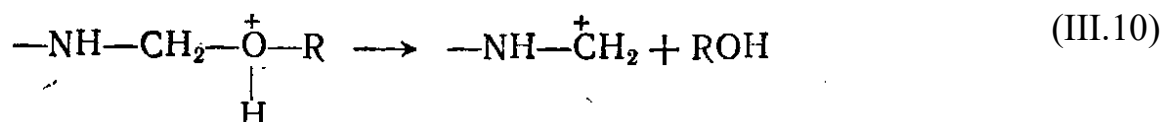
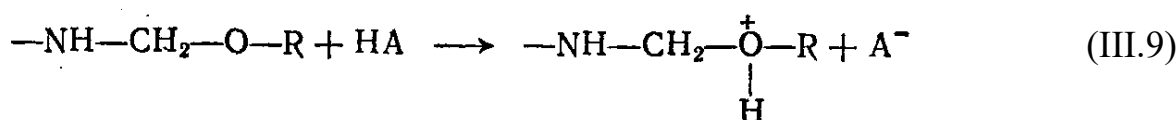
Ці реакції приводять до росту, розгалуження і зшивання молекул смоли.

3.1. Стабілізація смоли

У присутності спиртів в молекулах смоли протікає конкуруюча реакція етерифікації метилольних груп:

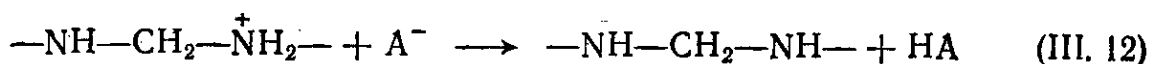
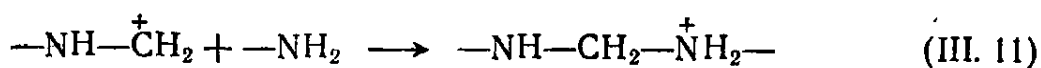


Алкоксильна група блокує реакційноздатну групу, гальмуючи дальшу поліконденсацію. Процес блокування метилольної групи спиртом зворотний:

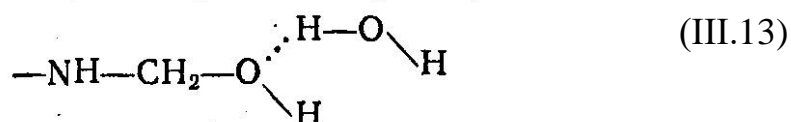


(III.11)

(III.12)



Реакційноздатні метилольні групи, і особливо кисень групи $-\text{OH}$, також можуть бути блоковані в результаті утворення водневих зв'язків з розчинником (вода, спирти, аміни):



Таке блокування сприяє стабілізації смоли, оскільки утруднює доступ молекули кислоти або іона оксонію до метилольних груп. Блокування тим ефективніше, чим більший розмір радикала, пов'язаного з активним атомом водню.

Однак стабілізуюча дія водневого зв'язку значно слабша, порівняно з блокуванням реакційноздатних груп, наприклад, шляхом естерифікації спиртами. Спирти є стабілізаторами смоли впродовж її зберігання. Первинні спирти справляють більш сильну стабілізуючу дію, ніж вторинні, а нижчі стабілізують краще, ніж вищі.

Стабілізуюча дія подібна тій, яку чинить вода, спостерігається також у присутності вільного формальдегіду, і метиленгліколю. Значний надлишок вільного формальдегіду, крім того, взаємодіє з групами $-\text{NH}-$, зменшуючи їх реакційну здатність, що також сприяє підвищенню стабільності смоли.

Сприяють стабілізації внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, перш за все утворені метилольними групами, чим пояснюється самостабілізація смоли, яка виявляється в зміні її концентрації (рис. 3.1.).

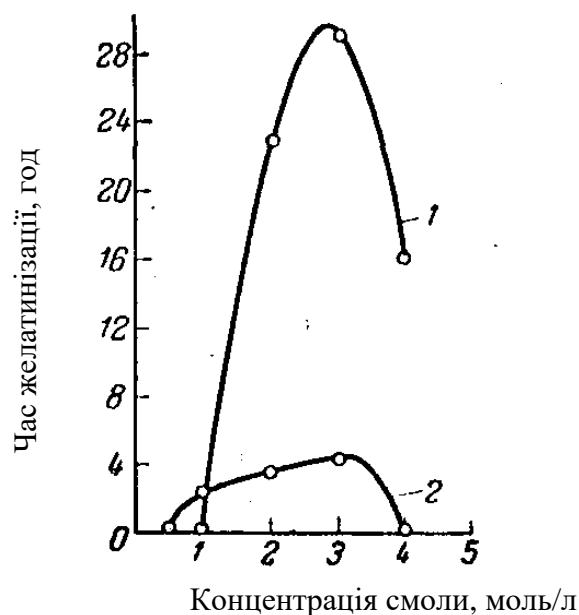


Рис. 3.1. Вплив концентрації розчину сильно- (1) та слабоестерифікованої (2) бутанолом в CCl_4 карбамідної смоли на швидкість її желатинізації при 20°C в присутності 2 % *n*-толуенсульфонової кислоти.

У міру розбавлення смоли нейтральним розчинником її стабільність спочатку швидко зростає (зменшується концентрація реакційноздатних груп), потім знову падає.

3.2. Вільні кислоти

Кислотні затверджувачі для амінопластів можна розділити на *дві основні групи*: сполуки, що не змінюють своєї кислотності, і сполуки, кислотність яких збільшується під впливом різних факторів. Сполуки другої групи в більшості випадків ефективніші.

Каталітична дія *вільних кислот* в реакції поліконденсації практично не змінюється в часі. Проте залежно від складу розчину смоли можна виділити два випадки:

1) у водних розчинах каталітична дія кислоти практично постійна і посилюється тільки в результаті збільшення концентрації смоли при випаровуванні розчинника або в результаті підвищення температури;

2) іони карбонію $-N-CH_2^+$, що виникають в спиртових або водно-спиртових розчинах, зв'язуються молекулами спирту, що і є причиною стабілізації смоли та уповільнення процесу поліконденсації; каталітична дія кислоти виявляється повною мірою тільки після випаровування спирту.

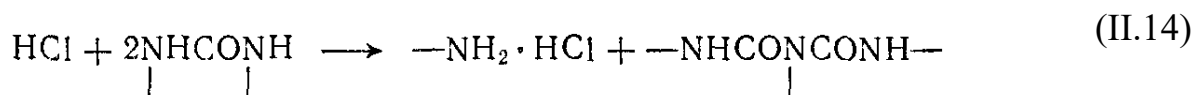
Вільні кислоти використовуються виключно для затвердження аміносмол, передусім карбамідних, які використовуються у вигляді розчинів при кімнатній температурі. *Життєздатність* суміші смоли з затверджувачем невелика – від декількох секунд (для водних розчинів) до декількох годин (для спиртових розчинів).

Для водних розчинів смол звичайно застосовують *мурашину, щавлеву або фосфорну* кислоту. Сильніші кислоти не забезпечують достатньої життєздатності суміші смоли з затверджувачем, а каталітична дія слабкіших кислот при кімнатній температурі недостатня для повного затвердження смоли.

Кислоти *середньої сили* застосовуються, наприклад, при виробництві пористих матеріалів або іонообмінників, а також клеїв, призначених для нанесення на обидві склеювані поверхні. Для затвердження при підвищеній температурі використовуються *малолеткі органічні і неорганічні* кислоти, наприклад *фосфорна, бензойна, щавлева* та інші в кількостях, менших, ніж при холодному затвердженні, що збільшує життєздатність смоли з затверджувачем. Як приклад можна назвати смоли, які використовуються для виробництва ливарних форм і стержнів, швидкотверднучі карбамідні клеї з невеликим вмістом вільного формальдегіду і т.д.

Галогеноводневі кислоти (HCl, HBr) діють надзвичайно сильно, і життєздатність підкислених ними водних розчинів смол дуже мала. Зменшення кількості такого каталізатора для досягнення необхідної життєздатності смоли дуже уповільнює затвердження. Відношення життєздатності водного розчину смоли, що містить галогеноводневу кислоту, до тривалості її переходу в твердий стан в цьому випадку значно менш сприятливе, порівняно з використанням слабких кислот, наприклад фосфорної. Причиною цього, найімовірніше, є поступове зв'язування і так вже незначних кількостей вільного

галогеноводню в результаті реакції з аміногрупами залишків карбаміду, що знаходяться в смолі:



Ця реакція має набагато менше значення тоді, коли можна застосовувати вільну галогеноводневу кислоту в досить великих кількостях (лаки) або у вигляді амонієвих солей (клеї). Галогеноводень, поволі руйнуючи зв'язки —NH—CO— карбаміду, частково залишається в лаковому покритті у вигляді солі [реакція (III. 14)].

Сильні і середні кислоти, найчастіше *соляна, сірчана і фосфорна*, використовуються для затвердження смол у вигляді спиртових або водно-спиртових розчинів. Кількість кислоти і спирту підбирається так, щоб одержати і необхідну швидкість затвердження, і необхідну життєздатність суміші. Ці каталізатори знаходять застосування головним чином для лаків, які затверджуються при температурах близьких до кімнатної.

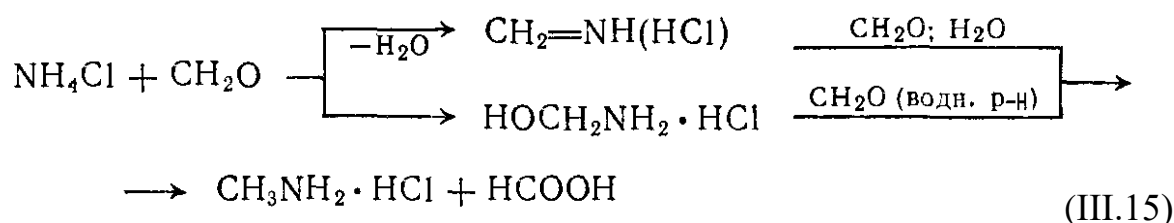
Всі кислоти, що відносяться до першої групи, можна застосовувати і у вигляді солей.

3.3. Затверджувачі, що активізуються в умовах переробки

Інколи в якості затверджувачів використовують сполуки, які розкладаються тільки у відповідних умовах переробки з виділенням кислот, — так звані *латентні кислотні каталізатори*. Ці каталізатори при підвищеній температурі або у присутності деяких сполук (наприклад, води, формальдегіду, кисню) розкладаються із виділенням вільних кислот, які і каталізують реакції затвердження. Розклад латентних каталізаторів може протікати різним чином і в різних умовах, залежно від їх будови. Ці каталізатори діляться на *три групи*.

До *першої групи* відносяться каталізатори, що реагують з вільним формальдегідом з виділенням вільної кислоти. Це перш за все *амонієві солі сильних і середніх кислот*. Оскільки вільний формальдегід присутній майже у всіх аміносмолах, а реакція із CH_2O протікає вже при кімнатній температурі, ці

сполуки з моменту їх введення поступово збільшують кислотність смоли. Перевагою їх є поступове, а не моментальне досягнення кислотності, при якій відбувається затвердження, що подовжує життєздатність суміші. Частіше за інших використовується *хлорид*, рідше – *фосфат амонію*.



Аналогічним способом може протікати реакція з утворенням ди- і триметиламіну.

Співвідношення амонієвої солі і вільного формальдегіду повинне бути *еквімолярним*. Тому ці каталізатори використовуються перш за все в смолах з достатнім вмістом вільного формальдегіду. Їх взагалі не можна застосовувати в безводних розчинах, оскільки вони слаботорозчинні в органічних розчинниках. Окрім амонієвих солей застосовують також солі амінів, аміноспиртів, гуанідину з сильними кислотами. Застосовують їх тільки в особливих випадках, коли до затверджувача пред'являються спеціальні вимоги: наприклад, цілковита нейтральність, мала леткість його компонентів і т.д.

Ці каталізатори можна застосовувати для затвердження як при кімнатній, так і при підвищеній температурі. Їх використовують головним чином для затвердження клеїв і водних розчинів карбамідних смол. Для збільшення життєздатності суміші клею з затверджувачем часто застосовують *буферні речовини*, що зв'язують виділену кислоту, зокрема *фосфат кальцію*, або речовини, які, зв'язуючи вільний формальдегід, сповільнюють розкладання амонієвої солі, наприклад, *аміак* або *карбамід*.

До другої групи латентних каталізаторів відносяться *солі сильних і слабких кислот*, що практично не реагують з формальдегідом, органічних основ, наприклад *форміат уротропіну* і *фосфат триетаноламіну*, *хлористоводневі солі третинних амінів* і ін. Ці солі нейтральні при кімнатній температурі,

оскільки звичайно містять певний надлишок основи. При підвищеній температурі вони піддаються термічній дисоціації з утворенням сильної кислоти, що чинить каталітичну дію, і слабого малодисоціюючого аміну. Вони знаходять застосування в карбамідних пресматеріалах або інших смолах і амінопластах, які затвердівають при підвищеній температурі. *Перевагою* цих затверджувачів є те, що після закінчення циклу пресування вони знову стають нейтральними, і не викликають прискореного старіння затвердженого матеріалу.

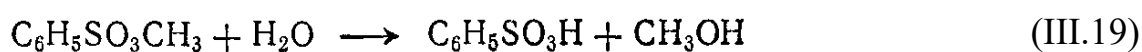
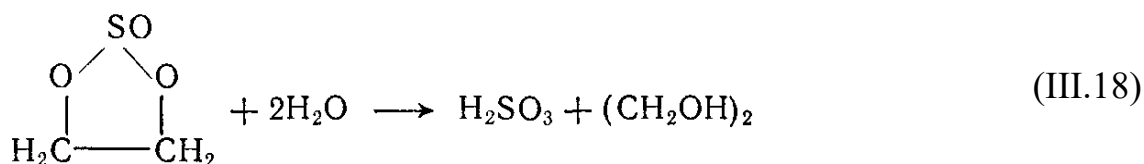
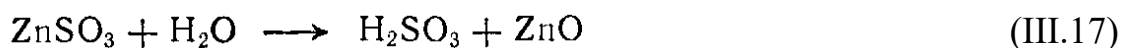
Третю групу латентних каталізаторів складають *нейтральні* сполуки, що розкладаються під дією води з виділенням вільної кислоти. Каталітична дія таких затверджувачів залежить від швидкості їх гідролізу. При кімнатній температурі ці сполуки використовуються винятково як добавка до ZnCl_2 для сухого, так званого самотверднучого карбамідоформальдегідного клею. Звичайно їх застосовують для високотемпературного затвердження.

Виходячи з будови і хімічного складу латентних кислотних каталізаторів цієї групи, їх можна розділити на декілька *підгруп*.

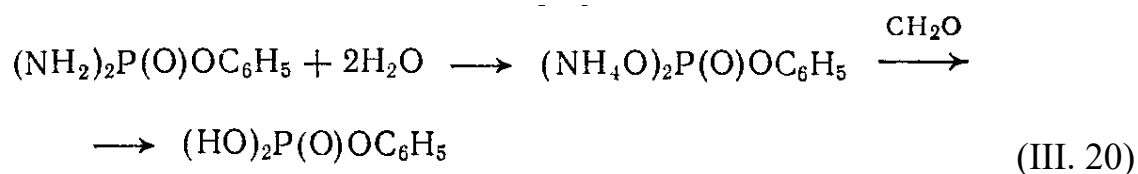
1. Похідні кислот, в яких заблокована карбоксильна група активізується через сусідній заступник, наприклад *складні етери* (метил- і бензилформіати), *уреїди фталевої кислоти*, *оксаніліни* і т. д.:



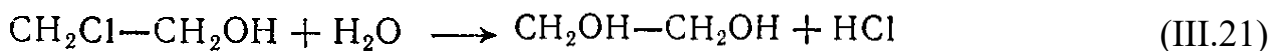
2. Похідні сірки, наприклад *складні етери сульфонових кислот*, *органічні і неорганічні сульфіти*:



3. Похідні *фосфорної кислоти*, наприклад *аміди фосфорної кислоти* і її *кислих складних етерів* :



4. Сполуки, що містять атом *галогену*, який відщеплюється у вигляді галогеноводню, наприклад *хлоргідрин*, *хлортриазин* і ін.



У органічних сполуках відщеплення галогеноводню, ймовірно, супроводжує тимчасова циклізація молекули.

При використанні цих каталізаторів для затвердження, наприклад пресматеріалів, реакція затвердження протікає певною мірою автокаталітично. Конденсаційна вода, що виділяється при підвищеній температурі разом з гігроскопічною вологою, що міститься в матеріалі (або в смолі), гідролізує каталізатор, що, у свою чергу, прискорює поліконденсацію, яка протікає з виділенням нових кількостей води.

Застосування таких сполук тим ефективніше, чим більша швидкість їх розкладання при температурі переробки, і чим менша при температурі зберігання. Залежність швидкості розкладу деяких каталізаторів від температури, визначена на основі відносної швидкості желатинізації смоли, показана на рис. 3.2.

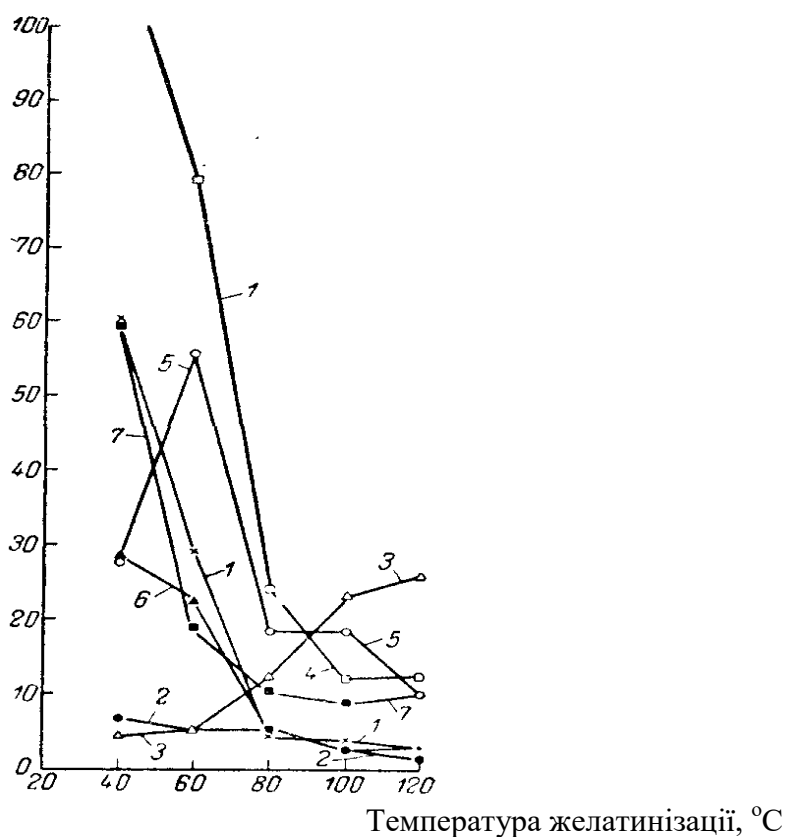


Рис. 3.2. Залежність тривалості желатинізації карбамідної смоли (мольне співвідношення реагентів 1:2) з добавкою 1 % різних затверджувачів від температури: 1 – сульфід цинку; 2 – етиленсульфід; 3 – бензилоксалат; 4 – *o*-крезиловий етер хлоргідрину гліцерину; 5 – триетаноламінфосфат; 6 – сульфамінат уротропіну; 7 – піридинфосфат.

Ефективність латентного каталізатора тим більша, чим більше відношення життєздатності смоли (або пресматеріалу) з каталізатором при температурі зберігання до тривалості затвердження при підвищеній температурі переробки.

РОЗДІЛ 4

ПЛАСТИФІКАЦІЯ АМІНОСМОЛ

Матеріали на основі аміноформальдегідних смол переважно *крихкі і нееластичні*, що пояснюється, по-перше, невеликою гнучкістю молекул, а по-друге, наявністю значної кількості водневих зв'язків. Смола тим еластичніша, чим довші лінійні поперечні зв'язки. У затвердженій смолі залишаються непрореаговані метилольні групи, які зумовлюють певний ступінь гігроскопічності. У атмосфері із змінною вологістю смола абсорбує і десорбує вологу з повітря, що разом із змінами коефіцієнта термічного лінійного розширення викликає зміни об'єму смоли, виникнення залишкових напружень і врешті-решт розтріскування крихкої смоли. До виникнення напружень і розтріскування додаються також зростання ступеня зшивання і поступове ущільнення смоли в результаті подальшої повільної конденсації залишкових метилольних груп. Тенденція до розтріскування зменшується в смолах з високим ступенем поліконденсації, одержуваних при оптимальних мольних співвідношеннях формальдегіду і карбаміду та дотриманні регламентних технологічних параметрів процесу синтезу.

Для зменшення або усунення крихкості аміносмоли часто *пластифікують*. Залежно від виду смоли і її призначення застосовуються різні *пластифікатори*.

Цей захід переслідує *дві мети*: пластифікацію затвердженої смоли (еластифікація) і поліпшення текучості смоли чи пресматеріалу в процесі переробки.

4.1. Еластифікація аміносмол

Еластифікацію аміноформальдегідних смол можна проводити *декількома способами*.

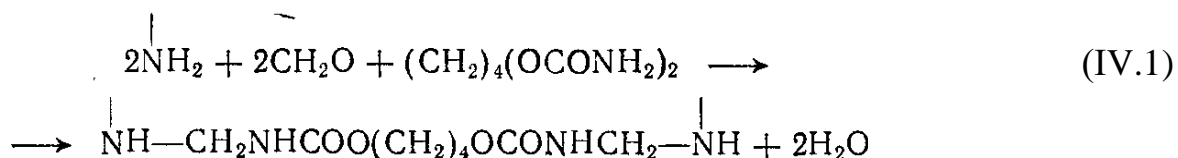
Перший спосіб: додавання в смолу нейтральних пластифікаторів, що гомогенно змішуються з нею. Такий пластифікатор не містить

реакційноздатних груп, і тому не взаємодіє із смолою. Він утворює стабільний розчин в затвердженій смолі, сприяючи зменшенню щільності водневих зв'язків. Найбільш поширеним пластифікатором цього типу є *вода*. Крихка плівка затвердженої непластифікованої смоли після змочування водою стає еластичнішою і гнучкішою. Можливість використання води як пластифікатора незначна перш за все із-за її леткості, проте невеликі кількості води, що знаходиться в рівновазі з вологою повітря, присутні майже у всіх амінопластах і підвищують їх еластичність.

Другий спосіб: використання нелетких *нейтральних* пластифікаторів, наприклад, *дибутилфталату* або *трикрезилфосфату*. Їх застосовують для пластифікації гідрофобних лаків на основі аміносмол. Загалом, низькомолекулярні пластифікатори застосовувати не рекомендується, оскільки вони можуть випаровуватися, мігрувати, погіршуючи тим самим властивості матеріалів. Іноді їх використовують в поєднанні з високомолекулярними пластифікаторами. До цієї групи пластифікаторів можна віднести *високомолекулярні* сполуки, що легко змішуються із смолою і не містять активних атомів водню, здатних до реакцій з формальдегідом або метилольними групами, наприклад, *полівінілові етери*. Пластифікатори цієї групи одночасно покращують текучість смоли в процесі переробки.

Третій спосіб: введення між ланками карбаміду чи меламіну в макромолекулі смоли молекул з *довгими гнучкими ланцюжками* в значній мірі збільшує еластичність матеріалу. Це *найбільш ефективний* спосіб пластифікації. Навіть синтез смоли у такий спосіб, при якому метиленові зв'язки замінюються диметиленетерними, збільшує її еластичність. Пластифікуюча речовина повинна містити не менше двох реакційноздатних груп, розділених пластифікуючим ланцюжком. Такими групами можуть бути -ОН і -NH-. Еластифікуюча здатність сполук тим більша, чим довший і гнучкіший їх ланцюг. Пластифікатори повинні бути гідрофобними, але не настільки, щоб це погіршувало їх сумісність із смолою. Гідрофільність пластифікатора погіршує водостійкість смоли після затвердіння.

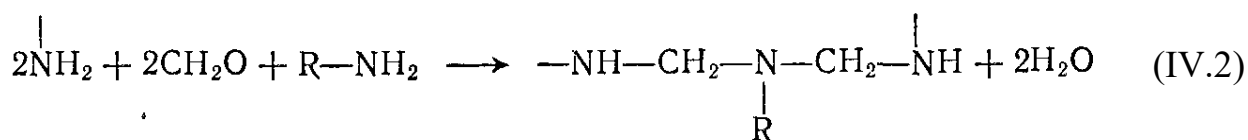
Серед низькомолекулярних поліфункціональних пластифікаторів *цього типу* слід назвати *гліколі, діаміни, діуретани, гліцерин, цукри* і інші. Існує *два способи модифікації* смол пластифікуючими поліфункціональними сполуками. Перший – це модифікація смоли в процесі її отримання. Типовим прикладом використання для цієї мети пластифікатора є бутилендіуретан:



При використанні другого способу пластифікуюча сполука механічно змішується із смолою, а реакція відбувається під час затвердження смоли або пластмаси. Цей спосіб менш ефективний при використанні низькомолекулярних пластифікаторів, оскільки значна частина їх може виявитися не зв'язаною і сприяти погіршенню властивостей затвердженої смоли, діючи як нейтральний пластифікатор.

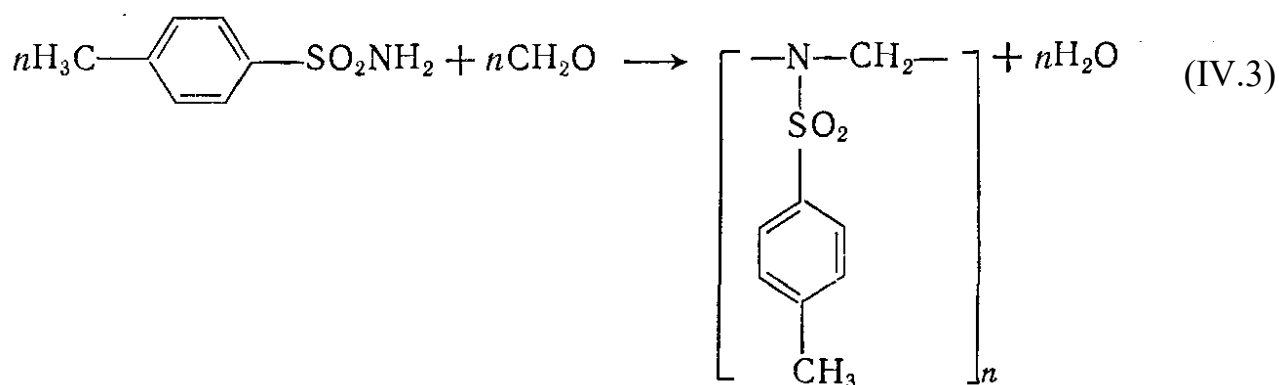
Еластифікуючий ланцюжок можна ввести безпосередньо в молекули мономеру, наприклад типу 2,2-тетраметилен-*біс*-(4,6-діамінотриазину).

Четвертий спосіб: пластифікатори, що не мають пластифікуючого ланцюжка, а містять одну групу $-\text{NH}_2$ (два реакційноздатних атоми водню), наприклад *амідну, уретанову, сульфамідну*, можуть входити до складу молекул смоли, подовжуючи їх і тим самим збільшуючи їх еластичність, блокувати реакційноздатні метилольні групи, сповільнюючи таким чином затвердження і зменшуючи щільність зшивання:



Типовим представником сполук цього типу є *n-толуенсульфамід*.

Як пластифікатор можна застосовувати також лінійну *сульфамідоформальдегідну* смолу:



Ця смола містить на кінцях молекул групи -NH- або $\text{-CH}_2\text{OH}$, і може вводитися в затверджену аміносмолу, зменшуючи одночасно щільність зшивання.

П'ятий спосіб: особливо доцільно використовувати полімери, що містять функціональні групи, здатні до взаємодії із смолою. При цьому досягається збільшення еластичності аміноформальдегідних смол завдяки наявності довгих молекул полімеру, що з'єднують декілька молекул смоли. До таких полімерів відносяться *поліакриламід* і його *похідні*, *полівініловий спирт* або *частково гідролізований полівінілацетат*, *полівінілацеталі*, *акрилові смішполімери*, *поліаміди*, лінійні і розгалужені *складні поліетери*. Особливо цінні полімери, що містять одночасно карбоксильні групи, які прискорюють затвердження смоли, і гідроксильні, які її стабілізують. До них відносяться *складні поліетери*, отримані з *багатоатомних спиртів* і *багатоосновних кислот*, і *співполімери акрилової кислоти з етером гліколя* і *акрилової кислоти*. Еластифікуючу дію надають навіть полімери, що гомогенно не змішуються з незатвердженою смолою, наприклад *целюлоза* при пластифікації пресматеріалів на основі аміносмол.

Шостий спосіб: еластичність смоли можна збільшити, вводячи в неї сполуки, що містять довгий бічний ланцюг, найчастіше похідні жирних кислот. Цей спосіб широко використовується для пластифікації гідрофобних лакових аміносмол завдяки доступності масел, пластифікаторів, що є початковими продуктами для синтезу. До пластифікаторів цього типу відносяться *алкідні смоли*, модифіковані висихаючими і невисихаючими маслами. Довгі вуглеводневі ланцюжки діють не тільки пластифікуюче, але і додають

матеріалу підвищену гідрофобність і водостійкість. Окрім бічних ланцюжків жирних кислот пластифікуючою дією в алкідних смолах володіє і основний *гліцерофталевий ланцюг*. Пластифікатори цього типу змішуються із смолою і взаємодіють з нею в процесі затвердження.

Ефективність пластифікації за допомогою бокових ланцюжків значно менша, ніж при введенні їх в головний ланцюг молекули. Наприклад, вплив бічних бутоксильних груп, введених в карбамідну смолу, на її еластичність незначний, і для досягнення достатньої еластичності покриття слід додавати не менше 100 % алкідної смоли. Проте бутиленовий ланцюжок, введений в макромолекулу карбамідної смоли при сумісній поліконденсації з 1,4-бутилендіуретаном, забезпечує одержання полімеру, який не потребує додаткової пластифікації.

4.2. Пластифікація, що збільшує текучість смоли

В процесі переробки аміносмол, що містять наповнювач та інші добавки, важливо, щоб їх текучість була якомога більшою, що дозволяє проводити пресування при низькому тиску. *Текучість* залежить від багатьох факторів, найбільш істотний з яких – *в'язкість* смоли – залежить від ступеня поліконденсації, щільності водневих зв'язків і наявності пластифікаторів. Зменшити в'язкість, а отже, збільшити текучість смоли, можна підбором відповідного пластифікатора, здатного блокувати водневі зв'язки функціональних груп, перш за все метилольних, та підбором відповідного каталізатора затвердження. Важливо при цьому зберегти інші характеристики, які визначають технологічність переробки матеріалу.

Очевидно, що тривалість текучості смоли збільшується із зниженням її реакційної здатності і залежить також від наявності каталізатора.

Введення змащуючих речовин

Пластифікатори, що зменшують тертя між молекулами текучої смоли або пресматеріалу, збільшуючи тим самим її текучість, відіграють роль

мастила. Ці речовини повинні бути текучими при температурах, нижчих за температуру пресування, і малолеткими при цій температурі. Бажано використовувати пластифікатори, що містять групи, здатні до взаємодії із аміносмолою. Такі пластифікатори краще змішуються із смолою і не мігрують потім із затвердженого виробу. У цій групі пластифікаторів можна виділити сполуки, що змішуються із смолою гомогенно, і сполуки, що не змішуються із смолою.

До *першої підгрупи* відноситься, перш за все, *вода*. Абсолютно сухий непластифікований пресматеріал втрачає текучість. Проте надлишок вологи в пресматеріалі негативно впливає на його технологічні (збільшення тривалості пресування, розтріскування) і фізико-механічні властивості (збільшення усадки і погіршення діелектричних властивостей), а також на зовнішній вигляд. Повне видалення води із смоли можливе за умови заміщення її відповідним нелетким пластифікатором. Тоді зменшується усадка сформованих виробів і поліпшуються їх діелектричні властивості. *Гомогенними пластифікаторами є*, наприклад, *етери гліцерину* і інші рідини, що змішуються із смолою при температурі вище 120 °С, особливо цінні *о-крезольні етери гліцерину* і аналогічні їм сполуки, які абсолютно не погіршують властивостей пресматеріалів, містять реакційноздатні групи і малорозчинні у воді. Такі сполуки одночасно з текучістю покращують і еластичність смол. Гідрофільні сполуки – гліцерин і гліколь – обмежено застосовуються через те, що погіршують водостійкість затвердженого матеріалу.

До так званих *негомогенних пластифікаторів* відносять гідрофобні і антиадгезійні сполуки, що звичайно вводяться в пресматеріали під час подрібнення. При подрібненні вони рівномірно розподіляються в смолі. До них можна віднести *стеарин і стеарати, парафін, віск* і ін. Ці сполуки набагато менш ефективні від пластифікаторів першої підгрупи. Введення гідрофобних сполук обмежене не тільки через їх погану сумісність із пресматеріалом, але через випотівання під час пресування.

Блокування метилольних груп

Блокування метилольних груп смоли, наприклад шляхом етерифікації, зменшує її в'язкість і реакційну здатність, а також збільшує швидкість і подовжує тривалість текучості. Крім того, наявність блокуючих радикалів впливає на властивості смоли. Зменшення швидкості затвердження смоли знижує ефективність її переробки. Блокування метилольних груп з метою збільшення текучості смоли використовується рідко. Її можна здійснити або безпосередньо в процесі отримання смоли, або введенням реакційноздатної сполуки в готовий пресматеріал. Такими сполуками є *спирти*, рідше *уретани* або *аміди*. При блокуванні метилольних груп в більшості випадків потрібно одночасно використовувати кислотні каталізатори затвердження.

Підбір латентних каталізаторів

Третій спосіб збільшення текучості пресматеріалу полягає в *підборі латентних каталізаторів затвердження* так, щоб їх розкладання з виділенням кислоти відбувалося швидко, але при високій температурі, близькій до температури переробки. В цьому випадку при підвищенні температури смола текуча (в'язкість її зменшується) впродовж максимального часу і затверджується незабаром після досягнення температури форми. Для підвищення ефективності пластифікації два способи можна об'єднати.

РОЗДІЛ 5

КЛЕЇ НА ОСНОВІ АМІНОСМОЛ

Вже декілька десятиліть синтетичні смоли широко використовуються у всіх галузях промисловості як клеї. Цьому сприяють, з одного боку, отримання нових смол, призначених спеціально для створення клейових композицій, а з іншого боку – розробка промислових методів склеювання.

Найширше застосування знайшли клеї на основі аміносмола, і передусім – карбамідоформальдегідні. Частка клеїв, що одержуються на основі аміносмола, в найрозвиненіших промислових країнах складає більше 60 % від загального виробництва синтетичних клеїв, і виявляє тенденцію до зростання. Вирішальне значення при впровадженні цих клеїв в промисловість, зокрема в деревообробну, мають такі переваги карбамідних клеїв як дешевизна і доступність основної сировини, відмінна адгезія до всіх видів деревини, простота застосування і можливість проводити склеювання в широкому інтервалі температур (10–150 °C), висока міцність клейових з'єднань (рівна міцності деревини), їх водостійкість і стійкість до дії різних мікроорганізмів і ін.

5.1. Клеї на основі карбамідних смол

Перші роботи по застосуванню карбамідних клеїв для склеювання деревини проводилися фірмою «I. G. Farbenindustrie AG» з 1930 р. Промислове виробництво карбамідних клеїв під назвою “Кауріт” розпочалося в 1931–1934 роках в Німеччині. Це були перші синтетичні клеї. В даний час виробництво карбамідних клеїв (понад 20 видів) складає основну частину в загальному виробництві синтетичних клеїв.

5.1.1. Отримання карбамідних клеїв

Карбамідні клеї одержують на основі карбамідоформальдегідної смоли з добавками затверджувачів і наповнювачів. Клей може бути у вигляді водного розчину або порошку.

Найважливішими етапами у виробництві карбамідного клею є поліконденсація карбаміду із формальдегідом і дегідратація одержаної смоли. Конденсація карбаміду з формальдегідом проводиться в дві стадії – спочатку в лужному або нейтральному середовищі, а потім в кислому при підвищеній температурі. Мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду коливається в

межах 1,5:1–2,3:1, причому найчастіше використовується співвідношення $\Phi:K=2:1$.

Карбамід розчиняють у формаліні, нейтралізованому гідроксидом натрію, і суміш нагрівають до кипіння, при цьому відбувається приєднання формальдегіду з утворенням метилолкарбамідів. При температурі кипіння рН реакційної суміші падає дещо нижче 7 в результаті протікання реакції Канніццаро і окиснення формальдегіду киснем повітря, що каталізується катіонами лужних металів. Разом з приєднанням відбувається також реакція конденсації.

На *другому етапі* завдяки добавці кислоти рН знижується до 4,3–4,8. Надмірне зниження рН викликає різке прискорення реакції, а при дуже високому рН значно зростає тривалість реакції і утворюється смола підвищеної в'язкості.

Процес конденсації проводиться до досягнення певної в'язкості або водного числа смоли – параметрів, що визначають ступінь поліконденсації. Взаємозв'язок цих параметрів показано на рис. 5.1.

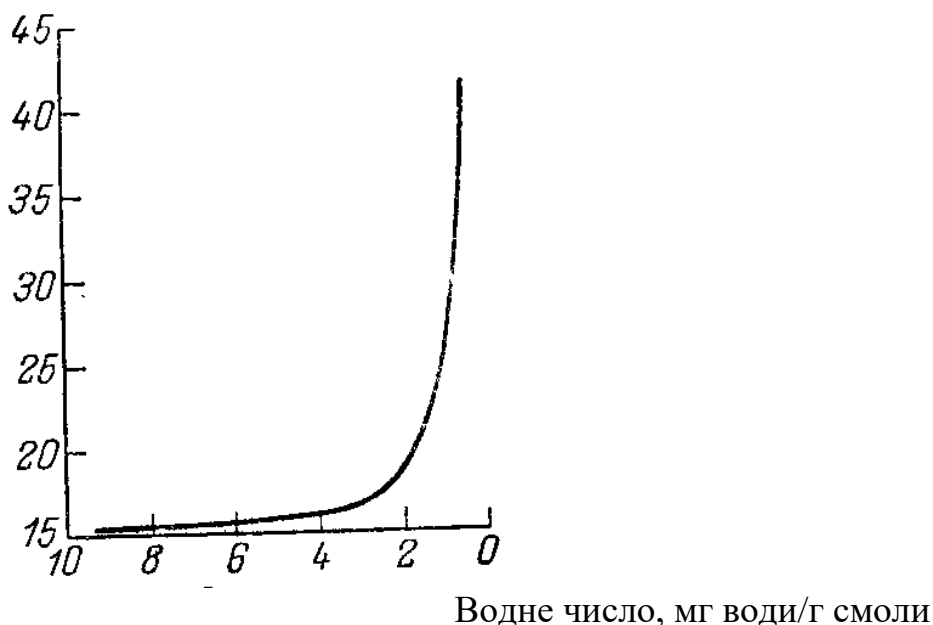


Рис.5.1. Залежність водного числа від в'язкості карбамідної смоли.

Клеючі властивості карбамідного клею тим кращі, чим більший ступінь поліконденсації смоли, проте одночасно із зростанням ступеня поліконденсації погіршується стабільність клею і розчинність його у воді.

Конденсація закінчується нейтралізацією реакційної суміші до $\text{pH}=7-8$ і охолодженням. Залежно від мольного співвідношення реагентів, помутніння розчину смоли може настати або при дуже сильному розбавленні, або ,навпаки, при меншому, аж до співвідношення смола : осаджувач = $0,5 : 1$.

Відомі також *одностадійні методи* конденсації карбаміду з формаліном. Реакцію проводять спочатку при $\text{pH } 5,0-5,5$, коли швидкість утворення оксиметильних груп в реакції приєднання формальдегіду наближається до швидкості їх участі в реакції конденсації. Збільшення стабільності реакційної суміші досягається проведенням реакції з надлишком формальдегіду і поступовим введенням розчину карбаміду. При цьому досягається вищий ступінь взаємодії формальдегіду з карбамідом і зменшується вміст вільного формальдегіду в готовій смолі. Це можна проілюструвати експериментальними даними для загального співвідношення формальдегід : карбамід = $1,65 : 1,0$:

Введення карбаміду у формалін	Вміст формальдегіду в смолі, %	
	вільного	зв'язаного
Одноразове	11,71	50,2
Дворазове	11,13	52,6
Триразове	10,77	54,2

Одержані таким чином смоли містять не менше 5 % вільного CH_2O . З метою отримання смол з меншим вмістом вільного формальдегіду в смолу після нейтралізації вводять додаткову кількість карбаміду, що знижує мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду до $1,5:1$. Введений карбамід зв'язує CH_2O з утворенням метилолкарбамідів, які залишаються в розчині або утворюють в смолі колоїдну суспензію молочного кольору (побіління смоли). Цим способом можна одержати смолу з оптимальним молярним

співвідношенням формальдегіду і карбаміду, що містить 0,1–0,5 % вільного CH_2O . В'язкість такої смоли зменшується, а її стабільність не змінюється.

Смоли з пониженим вмістом вільного формальдегіду, або так звану *смолу без запаху (клеї БЗ)*, зручно одержувати при вищих мольних співвідношеннях формальдегіду і карбаміду, наприклад 2,1:1 замість 2:1. Проте при цьому утворюються менш стабільні смоли. Стабільність смоли можна підвищити вакуум-відгонкою. Якщо довести кінцеве мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду до 1,5:1, вміст вільного CH_2O у смолі стане не більше 1 %. Зниження вмісту вільного CH_2O може призвести до зменшення міцності клейових з'єднань. Додаткове введення карбаміду збільшує вихід продукту (збільшення кількості зв'язаного CH_2O). Стабільність карбамідних смол тим більша, чим більше їх рН наближається до оптимального значення $\text{pH} = 7,0\text{--}7,2$.

Готовий клей містить 40–50 % сухої речовини, і його можна застосовувати у такому вигляді. Проте часто вміст сухої речовини доводять до 60–70 %. *Конденсація* карбамідного клею проводиться під вакуумом, найчастіше в трубчатому випарнику, який характеризується найбільшою поверхнею нагріву і високою швидкістю дистиляції.

Основним параметром дистиляції є температура: вона не повинна перевищувати 60 °С, щоб запобігти подальшій поліконденсації. Тривалість дистиляції повинна бути якомога меншою; залежно від ступеня дистиляції смоли і розміру поверхні, що обігрівається, вона коливається в межах декількох годин. Під час відгонки з розчину смоли видаляється метанол, значна частина води і незв'язаного формальдегіду, в'язкість при цьому збільшується.

Розчин карбаміду у формаліні готують в звичайному реакторі з мішалкою. Оскільки процес розчинення карбаміду ендотермічний, суміш нагрівають до температури навколишнього середовища парою. Такий розчин стабільний при кімнатній температурі від декількох годин до декількох десятків годин. Розчин перекачують в кислотостійкий або емальований реактор, де проводиться поліконденсація. Після нейтралізації з смоли відганяють

надлишок води в дистилляторі або у вакуум-концентраторі, звідки перекачують в гомогенізатор, де смола охолоджується. Стандартизовану смолу транспортують в бочках або контейнерах. Великі партії клею перевозять в залізничних цистернах. Клей можна зберігати в сталій, чавунній, оцинкованій, емальованій і скляній тарі, не слід користуватися мідною і бронзовою тарою.

Виробництво клею у вигляді *порошку*, здійснюють в розпилювальній сушильні в потоці гарячого повітря. Смола за допомогою дозатора розбризкується (декілька тисяч обертів в 1 хв) або розпилюється стиснутим повітрям при температурі 150 °С. Сухий порошок вивантажують за допомогою шнека, що знаходиться в нижній частині сушарки, і упаковують в герметично закриті поліетиленові мішки. Це білий, гігроскопічний і дуже добре розчинний у воді порошок. Властивості клею залежать головним чином від ступеня поліконденсації смоли: порошок смоли з невеликим ступенем поліконденсації злежується, а смола з надмірно високим ступенем поліконденсації погано розчиняється у воді.

Сухий клей може містити *антизлежувач*, *затверджувач* (хлорид цинку), а іноді і *наповнювач*. Значення рН такого клею після розчинення 5–6, а життєздатність розчину при 20 °С складає 1–8 год. Придатність сухого карбамідного клею, що зберігається в герметичній упаковці, не менше 1 року.

Виробляються також карбамідні клеї, пластифіковані *фурфуроловим спиртом*. Клейові шви характеризуються стійкістю до розтріскування навіть в товстому шарі. Життєздатність їх дещо менша, ніж звичайних карбамідних клеїв. Вони використовуються головним чином там, де неможлива точна підгонка склеюваних частин або застосування високого тиску (склеювання деревних конструкцій, декоративних пластиків).

5.1.2. Стабільність карбамідних клеїв

Навіть при кімнатній температурі в клеї відбувається подальша поліконденсація, а отже, збільшується в'язкість смоли, що урешті-решт

призводить до желатинізації смоли. *Стабільність* клею визначається перш за все його *життєздатністю* і *схильністю до випадання в осад*. Випадання осаду є результатом недостатнього метилолування смоли. Підвищення концентрації смоли шляхом вакуум-відгонки збільшує стабільність розчину смоли, оскільки зменшується вміст погано розчинних фракцій.

Життєздатність клею залежить від *ступеня поліконденсації* смоли і *швидкості поліконденсації*, що протікає в процесі зберігання. Велику життєздатність мають клеї з низьким ступенем поліконденсації. Зменшення ступеня поліконденсації смоли, проте, обмежене із-за схильності до випадання осаду в низькомолекулярних смолах. Основним способом збільшення життєздатності клею є гальмування поліконденсації, що відбувається в ньому під час зберігання.

Присутність великих кількостей води гальмує поліконденсацію, яка протікає з виділенням води. Збільшення концентрації смоли зменшує її життєздатність, оскільки одночасно збільшується концентрація реакційноздатних груп. Стабільність клею із вмістом 60 % сухої речовини коливається в межах 3–12 місяців; заводи гарантують звичайно 3 місяці.

Основним чинником, що визначає швидкість поліконденсації, є *pH* клею, оптимальним вважають $pH=7,1-7,4$. При pH нижче 7 відбувається утворення метиленових зв'язків і зростання в'язкості відбувається тим швидше, чим нижче pH смоли. Ця реакція практично незворотня. При pH значно вище 7 причиною низької стабільності смоли є поліконденсація з утворенням диметиленетерних зв'язків. Забезпечити стабільність pH клею можна вводячи в нього *буферні солі*, наприклад *буру*, *крохмаль* і деякі інші добавки.

Стабільність смоли збільшується із зростанням *вмісту формальдегіду* як вільного, так і зв'язаного (метилові або метоксильні групи), а також за рахунок підтримки відповідного температурного режиму.

Чим нижча температура зберігання, тим повільніше протікає подальша поліконденсація, і тим більша життєздатність клею, і навпаки, при підвищеній температурі життєздатність клею значно скорочується.

5.1.3. Види карбамідних клеїв і їх властивості

Основними характеристиками карбамідних клеїв є: стабільність під час зберігання, в'язкість, життєздатність, тривалість повного затвердження, механічна міцність клейового шва і його стійкість до дії води та інших факторів.

Зберігання при підвищеній температурі може суттєво зменшити (наприклад, влітку, на сонці) життєздатність клею, при мінусових температурах у клеях можуть відбуватися певні зміни, що при повторному нагріванні призводять до зменшення життєздатності.

Виходячи з консистенції, можна виділити *наступні типи* карбамідних клеїв:

1. *Рідкий карбамідний клей*, що є в'язким водним розчином продукту поліконденсації карбаміду з формальдегідом. Він випускається у вигляді прозорі (звичайний клей) або молочно-білої рідини (клеї БЗ з низьким вмістом вільного формальдегіду). В'язкість клею, залежно від ступеня поліконденсації смоли і вмісту сухої речовини, знаходиться в межах 800–10 000 спз. Вміст сухого залишку може досягати 70 %. Такі клеї можуть містити наповнювачі (деревна мука, відходи фенолоформальдегідних пресматеріалів, крохмаль). В цьому випадку вони непрозорі або забарвлені в залежності від виду наповнювача. Клеї можуть бути також пластифіковані.

2. *Сухий карбамідний клей* у вигляді білого гігроскопічного порошку, розчинного у воді. Його насипна маса біля $0,65 \text{ г/см}^3$, вміст води до декількох відсотків.

3. *Склеювальні плівки*, що одержують нанесенням рідкого карбамідного клею на папір, випускають в невеликих кількостях, оскільки їх застосування пов'язане з певними труднощами. Плівки мають тенденцію абсорбувати вологу з повітря, що призводить до склеювання листів паперу. Щоб уникнути цього, використовують як добавки поверхнево-активні гідрофобні сполуки. *Перевагою* застосування склеювальної плівки є рівномірність нанесення клею і

виключення необхідності вводити наповнювачі і воду, що в більшості випадків може бути небажаним.

Клеї на основі карбамідних смол можна також класифікувати за хімічною стійкістю і стійкістю до дії води:

1. Клеї, *стійкі* до дії води. Клейовий шов після витримки у воді при 10–20 °С впродовж 16–24 год повинен мати міцність при розтягуванні 28–32 кгс/см². До таких клеїв відносяться, зокрема, клеї, наповнені крохмалем.

2. Клеї, *помірно стійкі* до дії води. Після витримки у воді при 67 °С впродовж 3 год міцність клейового з'єднання при розтягуванні повинна складати 16–23 кгс/см².

3. Клеї, *стійкі до киплячої води і атмосферних факторів*. Після витримки в киплячій воді впродовж 6 год клейове з'єднання повинне мати міцність при розтягуванні 16–23 кгс/см².

Клейові з'єднання, виконані на карбамідних клеях, витримують практично без змін дію води при температурі до 40 °С.

5.1.4. Затвердження карбамідних клеїв

Для отримання міцного і стійкого до дії води клейового сполучення карбамідний клей слід затверджувати безпосередньо в клейовому шві.

В процесі поліконденсації розчинність смоли зменшується, а в'язкість її збільшується. В'язкість досягає граничної величини у момент желатинізації, і з цієї миті починається затвердження смоли. Звичайний карбамідний клей із нейтральною реакцією не желатинізується навіть при підвищеній температурі, тому в клей вводять затверджувач. Як правило, це речовини кислотного характеру або такі, що виділяють кислоту в розчині клею.

Суміш клею з затверджувачем повинна зберігатися певний час, впродовж якого її в'язкість практично не змінюється. Це особливо важливо при склеюванні без нагрівання. Виявилося доцільним використовувати затверджувачі, що складаються з декількох компонентів, з яких одні прискорюють реакцію затвердження, а інші її уповільнюють, граючи роль ніби

тимчасового буфера. Швидкість затвердження досягає максимуму при оптимальній кількості затверджувача.

Відомо декілька *типів затверджувачів* для клеїв:

— затверджувачі для клеїв *холодного* затвердження

для застосування в суміші з клеєм

для окремого нанесення на склеювану поверхню

— затверджувачі для клеїв *гарячого* затвердження

швидкої дії

середньої дії

сповільненої дії

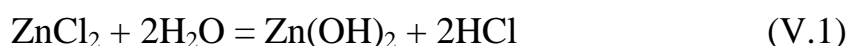
— *спеціальні* затверджувачі (наприклад, затверджувачі для збільшення водостійкості клейового шва, затверджувачі для клеїв, які затверджуються струмами високої частоти, затверджувачі для зменшення запаху формальдегіду в клейовій суміші, затверджувачі повільнення корозії і ін.).

Найчастіше використовують *амонієві солі сильних кислот*, особливо *хлорид амонію*, рідше – *фосфат амонію*. Вільний формальдегід повільно зв'язує аміак, при цьому виділяється кислота. Оскільки сам хлорид амонію діє дуже швидко, щоб уповільнити виділення кислоти, збільшити життєздатність суміші і не допустити зниження рН клею нижче 3, в затверджувач вводять буфер, наприклад фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2–5 %), уротропін і ін.

Дія амонієвих солей у відсутності вільного формальдегіду, наприклад, в клеях БЗ, повільніша, і посилюється тільки у міру відщеплення від смоли оксиметильних груп. Залежно від співвідношення компонентів затверджувача, він діє сильніше або слабкіше, повільніше або швидше. Застосування разом з аміаком або уротропіном хлориду амонію значно збільшує життєздатність суміші. Для затвердження при 100–120 °С більше підходить уротропін. В спекотні літні місяці або в умовах тропічного клімату застосовуються затверджувачі повільної дії, щоб забезпечити достатню життєздатність клейової суміші. Швидкодіючі затверджувачі застосовуються взимку і тоді, коли склеювання можна проводити дуже швидко.

Якщо при склеюванні клей наносять на одну склеювану поверхню, а затверджувач – на іншу, можна використовувати *розбавлені кислоти* (без додавання буферних речовин), оскільки в цьому випадку немає необхідності зберігати суміш клею з затверджувачем. Кислота не повинна бути дуже сильною, щоб не викликати желатинізацію клею відразу ж після зіткнення поверхонь, і забезпечити рівномірне розтікання клею, заповнення нерівностей і проникнення в глиб деревини. Для цього використовують *органічні кислоти* (*щавлеву, мурашину*). Вони містять найчастіше декілька відсотків спирту як змочуючий реагент і забарвлені, щоб було видно місце їх нанесення.

Затверджувачі типу *хлориду цинку* застосовуються в сухих клеях. У практично безводному, сухому клеї затверджувач неактивний. Після розчинення клею у воді сіль піддається гідролізу з виділенням кислоти, яка і є власне затверджувачем:



Так званий *самотверднучий* порошкоподібний клей може мати життєздатність до 6 місяців при 20 °С. Життєздатність клею після розчинення у воді становить 1–3 год.

Основним *обмеженням* для застосування сильних кислот як затверджувачів карбамідних клеїв, особливо в деревообробній промисловості, є шкідливий вплив цих кислот на деревину і на смолу. Під дією сильної кислоти клейовий шов суттєво знижує свою міцність. Дія сильної або концентрованої кислоти на деревину може спричинити її руйнування. Існують оптимальні значення рН, при яких досягається максимальна міцність сполучення. При нижчому рН відбувається надмірне ослаблення деревного шару, при вищому – недостатнє затвердження клейового шва. Оптимальна область рН 3,8–4,6. Мінімальна величина рН клейового шару залежить також від співвідношення товщини склеюваної деревини і клейового шва. Дія кислоти помітніша при склеюванні тонких шарів, наприклад фанери, при отриманні клейових з'єднань, стійких до дії води при підвищеній температурі. Часто використовується спеціальний затверджувач, що містить меламін або його солі. При цьому

досягається велика життєздатність клейової композиції і мала тривалість затвердження при підвищеній температурі (76–110 °C). Кількість меламіну, який можна вводити в клей, обмежується кількістю вільного формальдегіду в смолі.

Після перевищення певної оптимальної кількості меламіну стійкість до дії води різко знижується, оскільки після зв'язування вільного формальдегіду залишається надлишок меламіну, що діє тільки як наповнювач. При добавці меламіну доцільно підвищувати температуру пресування.

Відоме також застосування резорцину і гуаназолу (близько 15 %) як компонентів затверджувача, що збільшують стійкість карбамідного клею до дії киплячої води.

5.1.5. Наповнювачі для карбамідних клеїв

У карбамідні клеї часто вводять наповнювачі, які дають можливість одержувати товсті (до 2,5 мм) шви, що не розтріскуються навіть при склеюванні погано підігнаних поверхонь, та створювати рівномірний і тонкий клейовий шар; зменшують абсорбцію клею деревиною, особливо пористою, виключають проникнення клею через облицювальну фанеру; підвищують еластичність і зменшують напруження шва; дають можливість регулювати реологічні властивості клею.

Наповнювачі бувають *двох видів*:

- нерозчинні порошкоподібні або волокнисті речовини;
- смоли або речовини, розчинні у воді.

Деякі наповнювачі (наприклад, *муку*) залежно від способу склеювання (при нагріванні або без нього) можна віднести до першого або до другого виду.

Оскільки карбамідна смола крихка, клейовий шов має тенденцію до розтріскування. Причиною цього є випаровування води з поверхні і швидке затвердження поверхневих шарів клейового сполучення із-за підвищеної концентрації в них затверджувача, супроводжується стискуванням клейового шва, і появою напружень та розтріскуванням шару клею. Міцність клейового

шва обернено пропорційна товщині шару клею. Плівки карбамідної смоли товщиною до 0,025 мм стабільні і не піддаються змінам впродовж багатьох років. Однак якщо товщина шару затвердженої смоли більша 0,1 мм, то в результаті виникаючих напружень обов'язково появляються тріщини.

Уникнути виникнення тріщин можна тільки при хорошій підгонці склеюваних поверхонь і дуже малій і рівномірній товщині клейового шару. Цьому сприяє також добавка до клейової смоли дисперсного твердого наповнювача, частинки якого розділяють товстий шар на тонкі прошарки, які після затвердження не повинні розтріскуватися.

Відмінним наповнювачем є *мука з шкаралупи волоського горіха*, оскільки вона містить воскову речовину – кутину, яка перешкоджає абсорбції смоли. Ця мука може додаватися в клей в кількості до 50 %.

Подрібнена фенолоформальдегідна смола та дисперговані деякі інші полімери дають відмінні результати при наповненні клейових композицій за рахунок високої адгезії поверхні частинок з карбамідною смолою. Навіть при добавці 100 % і більше таких наповнювачів можна отримувати міцні клейові шви товщиною до 2,5 мм.

З числа рідких добавок, перешкоджаючих розтріскуванню шва головним чином в процесі затвердження при кімнатній температурі, рекомендуються *органічні сполуки (бензиловий і фурфуріловий спирти)*, особливо в суміші з *деревною мукою*. Добавка до клею однієї деревної муки зменшує тенденцію клейового сполучення до розтріскування тільки на обмежений період часу (декілька місяців). Спирти збільшують цей термін, діючи як пластифікатори. *Фурфуріловий спирт*, крім того, полімеризується у присутності кислотного затверджувача, утворюючи співполімер з карбамідною смолою. Завдяки цьому реагент, перешкоджаючий розтріскуванню, не може випаровуватися при підвищеній температурі. Процес полімеризації фурфурілового спирту проходить значно повільніше, ніж процес затвердження клею при нормальній температурі. Еластичність шва можна збільшити також додаванням до клею полівінілацетату.

5.2. Клеї на основі меламіноформальдегідних смол

Меламіноформальдегідні смоли також застосовують для отримання клеїв. Вони володіють рядом *переваг* в порівнянні з карбамідними, а саме: більшою стійкістю до киплячої води і тропічного клімату, більшою життєздатністю, кращою адгезією до різних матеріалів, більшою тепло- і хімічною стійкістю.

Недоліки меламіноформальдегідних клеїв – це висока вартість і невелика стабільність клейового розчину.

Звичайно клейові меламіноформальдегідні смоли одержують при мольному співвідношенні формальдегід і меламін 3:1 при 80 °C у нейтральному або слаболужному середовищі. Реакція проводиться до досягнення необхідного водного числа, при цьому одержують в'язку смолу, яка після висушування володіє життєздатністю 6–12 місяців.

Меламіноформальдегідні клеї застосовують також у вигляді плівки, одержаної шляхом просочення і висушування паперу.

Порошкоподібний меламіноформальдегідний клей добре розчиняється в холодній воді. Після розчинення він придатний для використання. Життєздатність розчину залежить від виду клею, температури і наявності затверджувача і досягає 72 год.

Меламіноформальдегідні клеї затверджуються при температурі 90–140 °C, а в деяких випадках при 75 °C впродовж досить короткого часу (1–24 год). Застосування затверджувачів не обов'язкове, хоча вони можуть скоротити тривалість затвердження в 1,5–2,5 рази.

Найчастіше меламіноформальдегідні клеї застосовуються при склеюванні фанери та приклеюванні шпону цінних порід дерева. Меламіноформальдегідними смолами можна безпосередньо облагороджувати поверхню деревини шляхом створення прозорих шарів з відмінним блиском. Ці смоли застосовуються в літакобудуванні та інших галузях промисловості.

Водостійкість клейового шва на карбамідомеламіноформальдегідному клеї зростає із збільшенням кількості меламіну. Вплив добавки меламінової смоли до карбамідної на стійкість шва до дії киплячої води приводиться нижче:

Співвідношення меламінової і карбамідної смол, %.....	0	3,3	6,7	10,0	13,3
Стійкість до киплячої води, год.....	0,5	1	2	3	4

Окрім карбамідного і меламіноформальдегідного клеїв промисловість випускає і інші клеї на основі аміносмол.

РОЗДІЛ 6

ЗАСТОСУВАННЯ АМІНОПЛАСТІВ

6.1. Пресматеріали на основі аміносмола

Виробництво пресматеріалів – одна з найширших областей застосування амінопластів. Розпочате в 1928 р. в США, Англії («British Cyanides Co.»), а незабаром і в Німеччині («Поллопас»). Пресматеріали з добавкою целюлози стали застосовуватися для виробництва галантерейних товарів завдяки можливості отримання з них прозорих предметів та виробів пастельних тонів. Добавка наповнювача і вакуум-формування при нагріванні дозволили усунути недолік литих смол – розтріскування.

Меламіноформальдегідні пресматеріали виготовляються в ширшому асортименті порівняно з карбамідними, оскільки при їх виробництві разом з целюлозними можна використовувати і мінеральні наповнювачі, такі як азбест, кам'яна мука, скляне волокно і т.д.

В даний час пресматеріали на основі аміносмола впроваджуються у всіх промислово розвинених країнах.

6.1.1. Сировина для виробництва пресматеріалів на основі аміносмола

Для виробництва пресматеріалів використовують карбамідні, змішані карбамідобензогуанамідні і меламінові смоли.

Карбамідні смоли для пресматеріалів отримують на основі форконденсатів, які складаються в основному із метилолкарбамідів.

При отриманні форконденсату мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду повинно бути якнайменше, так як це здешевлює пресматеріал (знижуються втрати вільного формальдегіду) і зменшує кількість газів, які виділяються при пресуванні. Крім того, при меншому мольному співвідношенні швидше протікає реакція затвердження і отримані пресматеріали більш стійкі до дії води. Однак надлишкове зниження мольного співвідношення викликає

зменшення механічної міцності і термостійкості. Оптимальним мольним співвідношенням формальдегіду і карбаміду є 1,5:1–1,6:1.

Затверджувачі для карбамідних пресматеріалів повинні забезпечувати їм *добру пластичність і оптимальну швидкість затвердження*. Як затверджувачі використовують сполуки, які є "потенційними кислотами", і при кімнатній температурі не знижують рН, забезпечуючи пресматеріалам досить тривалу життєздатність під час зберігання. Затверджувач додають безпосередньо до форконденсату після охолодження його до 25 °С або до пресматеріалу після підсушування. *Затверджувачі* можна розділити на *дві групи*:

1. Сполуки, які нейтральні при нормальній температурі і розкладаються з виділенням кислоти при температурі пресування (140–150 °С) – *складні етери аліфатичних спиртів і щавлевої, адипінової, себацінової кислот, складні етери фосфорної кислоти і дихлоргідрини*. Ці сполуки більш ефективні, але дорожчі і менш доступні.

2. Солі сильних кислот і основ, нестійкі чи леткі при температурі пресування – перш за все *солі уротропіну і амонію*. Найчастіше використовують цей тип затверджувачів.

Для підвищення стійкості затвердженого карбамідного пресматеріалу до киплячої води, розроблений метод виробництва змішаної карбамідо-бензгуанамідної смоли (мольне співвідношення карбамід:бензогуанамін=1:0,133, для конденсації беруть 1,5 моля формальдегіду на 1 моль амінних компонентів). Стійкість цих пресматеріалів до киплячої води близька до стійкості меламіноформальдегідного пресматеріалу.

Меламінові смоли для виробництва пресматеріалів конденсують в основному при мольному співвідношенні формальдегіду і меламіну 3:1, хоча існує тенденція до зниження кількості формальдегіду (до 2:1) для збільшення стійкості затвердженого пресматеріалу до дії гарячої води.

Наповнювачі

При отриманні аміноформальдегідних пресматеріалів використовують органічні і мінеральні наповнювачі. Мінеральні наповнювачі використовують лише для меламінових пресматеріалів.

До *органічних наповнювачів* відносяться перш за все продукти переробки натуральної целюлозної сировини:

1) відбілена деревна целюлоза (волокна довжиною 1–3 мм) – основний наповнювач амінопластів, забезпечує отримання прозорих безколірних (або пастельних тонів) виробів з добрими механічними і електричними властивостями, високою теплостійкістю та здатністю до забарвлювання;

2) обрізки бавовняних тканин – забезпечують добрі міцнісні властивості і велику ударну в'язкість пресматеріалам.

Застосування мінеральних неорганічних наповнювачів для мелаіноформальдегідних смол дозволяє отримати пресматеріали з теплостійкістю понад 200 °С (пресматеріали з органічними наповнювачами стійкі до дії температури 90–120 °С). Найчастіше в якості мінеральних наповнювачів використовують асбест коротко- і довговолокнутий, скляне волокно і кам'яну муку.

Підбираючи довжину волокна асбесту чи скляного волокна і добавки органічних наповнювачів, можна змінювати властивості пресматеріалів в широкому діапазоні.

Пластифікатори

Роль пластифікаторів при отриманні пресматеріалів на основі аміносмол полягає у збільшенні пластичності матеріалів при максимальному зменшенні вмісту в них води, втрата якої спричинює усадку виробів. Введення певних висококиплячих пластифікаторів забезпечує висушування пресматеріалів при збереженні достатньої пластичності. Пластифіковані пресматеріали мають меншу усадку і кращу еластичність, ударну в'язкість та діелектричні

властивості. Як *пластифікатори* пресматеріалів використовують *акрилові моноетери гліцерину, n-толуенсульфамід* в кількості декількох відсотків.

Барвники і пігменти

Аміносмоли безколірні і прозорі, що дозволяє забарвлювати їх в різні кольори і відтінки, а також змінювати ступінь прозорості. Барвники для пресматеріалів на основі аміносмол повинні бути стійкі при температурі пресування (165–180 °C), нетоксичні, стійкі до дії атмосферних факторів і світла. Використовують різні стійкі органічні пігменти, лаки, основні пігменти, небагаточисленні розчинні у воді барвники, кадмієві і фталоціанові пігменти, звичайні кислі і жирні барвники (хоча вони менш стійкі до дії світла). Із пігментів найчастіше використовують неорганічні білі пігменти, які роблять предмети непрозорими. Найкращими криючими і вибілюючими властивостями характеризується *оксид (IV) титану*.

6.1.2. Технологія виробництва пресматеріалів на основі аміносмол

Процес одержання пресматеріалів на основі аміносмол складається з *наступних етапів*:

- 1) отримання смоли;
- 2) просочування наповнювача смолою;
- 3) висушування пресматеріалу;
- 4) подрібнення пресматеріалу і гранулювання (у випадку необхідності).

Велике значення для якості пресматеріалів має чистота сировини (перш за все целюлози), а також збереження чистоти під час виробничих операцій.

Смоли (форконденсати) *отримують* в системах, що складаються із реактора з обігрівуючою сорочкою, мішалки і зворотнього холодильника. В більшості методів загущення смоли не проводять. Готову смолу після охолодження перекачують через фільтр в дозатори.

Просочування наповнювача смолою проводять в апаратах з мішалкою. Для кращого і більш швидкого просочування наповнювач (целюлозу)

попередньо подрібнюють. В апарат завантажують смолу, а далі поступово впродовж декількох десятків хвилин додають подрібнену целюлозу в кількості 30–40 % від маси готового пресматеріалу.

Висушування пресматеріалів на основі аміносмол є складним процесом, дуже важливим для якості виробів. Видалення летких фракцій, тобто води, метанолу і формальдегіду, повинно проходити в таких умовах, щоб подальша конденсація метилольних груп смоли, яка зменшує пластичність матеріалів, була мінімальна. Мірою висушування є вміст вологи, а мірою ступеня поліконденсації – пластичність пресматеріалу, яка теж залежить від вологості. Визначення цих двох величин є основою контролю процесу сушіння. Сушіння можна проводити в сушильних різного типу – періодичних і безперервних, працюючих при нормальному і пониженому тиску при температурі 80–100 °С. Після закінчення сушіння пресматеріал охолоджують холодним повітрям і вивантажують.

Пресматеріали після виходу із сушарки мають вигляд грудок діаметром 2–10 мм. Такий пресматеріал непридатний для переробки через недостатню однорідність, погану водостійкість і низьку механічну міцність. Для запобігання цим недолікам необхідно подрібнювати пресматеріал в дрібний порошок. *Подрібнення* проводять в декілька етапів. Кінець подрібнення визначають за зовнішнім виглядом дослідного зразка (його поверхня повинна бути повністю однорідна) і розміром часток пресматеріалу (95 % пресматеріалу повинно проходити через сито з діаметром отворів 0,182 мм).

Значну частину карбамідних пресматеріалів виробляють і постачають на ринок у вигляді порошку, проте переробка негранульованих преспорошків затруднена. Ці труднощі усуваються при використанні гранульованих пресматеріалів. Однак їх не можна застосовувати для отримання плоских виробів з великою поверхнею через помітність слідів з'єднання окремих гранул на поверхні.

Гранульований пресматеріал має вдвічі більшу насипну масу (0,6–0,9 г/см³), ніж прес-порошок, і діаметр гранул не більше 2 мм.

6.1.3. Застосування пресматеріалів на основі аміносмола

Широкому застосуванню пресматеріалів сприяють *наступні властивості*: можливість забарвлення в будь-які пастельні стійкі тони із збереженням прозорості, відсутність смаку і запаху, стабільність розмірів і твердість при температурах близько 100 °С, добрі діелектричні властивості, відмінна стійкість до дії електричної дуги і вихрових струмів, задовільна стійкість до дії води карбамідних пресматеріалів і відмінна – меламіноформальдегідних.

Пресматеріали на основі аміносмола використовуються для виробництва дрібної галантереї, предметів домашнього ужитку і електротехнічних деталей. Серед галантерейних виробів - білизняні гудзики, кришки для скляних упаковок і виробів із пластмас, банки для косметичних товарів, пряжки, брошки і інші прикраси, корпуси для ручок і олівців, попільнички, іграшки. Ці предмети виготовляються із дешевого карбамідного матеріалу, тільки гудзики, які повинні володіти стійкістю до киплячих розчинів миючих засобів, одержують з меламіноформальдегідного матеріалу .

предметів домашнього ужитку, вироблених з амінопластів, на першому місці перебуває столовий посуд. Меламіноформальдегідний пресматеріал до недавнього часу був єдиною пластмасою, що відповідає високим вимогам, що пред'являються до столового посуду. Це сприяло його поширенню в США, Англії і ФРН шляхом витіснення «класичних» матеріалів. Після численних досліджень умов переробки, стійкості до гарячої кави, чаю, інших продуктів і миючих засобів, модернізації форми посуду і присудження виробам “знаку якості”, стало можливе широке застосування. Спочатку такий посуд виготовляли для армії, потім стали використовувати в готелях і ресторанах і, нарешті, в побуті.

Такий посуд має ряд переваг: небезпека бою у декілька разів менша; тверда блискуча поверхня залишається без змін після тривалого користування, стійка до подряпин; незначна теплопровідність дозволяє довше зберегти їжу гарячішою. Крім того, цей посуд легко мити в мийних машинах, і він стійкий до дії гарячої води, мила і інших миючих засобів. Для забезпечення достатньої

механічної міцності і стійкості до киплячої води товщина виробів повинна бути не менше 2,2 мм.

Всесторонньо були вивчені властивості столового посуду з карбамідо- і меламіноформальдегідних матеріалів після тривалої (до 220 год) дії харчових жирів (масло, соняшникова олія, свиняче сало), органічних кислот і інших речовин при температурах до 100 °С. Спостерігалось зменшення блиску і зниження твердості (на 30–40 % при 100 °С) посуду з карбамідного матеріалу і мінімальне зниження блиску посуду з меламіноформальдегідного матеріалу. Одночасно рентгенографічним методом були визначені зміни структури амінопластів.

До великогабаритних виробів, що виробляються з карбамідного пресматеріалу, відносяться столики, корпуси для годинників, радіоприймачів і електротехнічних виробів.

Застосування пресматеріалів на основі аміносмола в електротехніці широке і різноманітне. З погляду діелектричних властивостей ці матеріали кращі за фенолоформальдегідні і перевершують всі матеріали по стійкості до дуги і вихрових струмів. Іншою їх перевагою перед фенопластами є прозорість і необмежені можливості забарвлення. Карбамідні пресматеріали успішно замінюють фенопласти при виробництві телефонних апаратів, настінних вимикачів і ін.

Стійкість меламіноформальдегідних матеріалів відкрила можливість їх використання для виготовлення технічних деталей, апаратів і електричних приладів, що працюють в важких умовах, наприклад в шахтах, металургійних цехах, на хімічних заводах.

6.2. Шаруваті пластики на основі аміносмола

Шаруваті пластики на основі аміносмола – це конструкційні матеріали, які отримують пресуванням паперу і тканин, просочених аміносмолами.

Виробництво армованих пластиків почалося на початку XX століття. Спочатку випускалися тільки пластики на основі фенолоформальдегідних смол для електротехнічної промисловості.

Вперше безбарвні аміносмоли застосували для виробництва декоративних пластиків в 30-х роках. Це стало імпульсом до удосконалення техніки виробництва, а також привело до розробки технології одержання текстурованих паперових основ. У 1935 р. на ринку з'явилася меламінова смола, використана англійською фірмою «Formica Ltd.» для виробництва відомих у всьому світі армованих пластиків формайка. Після другої світової війни широке застосування знайшли тонкі декоративні пластики на основі меламіноформальдегідних смол, пресовані на плити з деревної сировини, головним чином на деревинностружкові. В даний час використовуються *два основні види* таких пластиків на основі аміносмол:

- декоративні пластики виключно на паперовій основі з фенолоформальдегідним клеєм;
- технічні — на основі скловолокон або асбестоволокна з меламіноформальдегідним клеєм.

Виробництво декоративних пластиків у декілька разів перевищує виробництво технічних армованих пластиків. Розрізняють два типи декоративних шаруватих пластиків на основі меламіноформальдегідних смол з фенолоформальдегідним клеєм: звичайний та стійкий до вогню сигарет, з шаром спеціальної металічної плівки, яка проводить тепло. До цих пластиків ставляться *наступні вимоги*:

- 1) відсутність видимих дефектів і пошкоджень;
- 2) можливість різання і механічної обробки без розшарування і надломлення країв;
- 3) гарний блиск чи рівномірна матовість всієї поверхні.

6.2.1. Сировина для отримання шаруватих пластиків

Смоли для шаруватих пластиків повинні бути низьков'язкісними, щоб їх розчинами було легко просочувати папір і отримувати шаруваті пластики з однорідною поверхнею, та достатньо стабільними - їх в'язкість не повинна збільшуватися дуже швидко. Вироби, отримані із цих смол, повинні мати гарний зовнішній вигляд, володіти блиском, високою твердістю, водостійкістю, достатньою еластичністю і стійкістю до старіння.

В шаруватому пластику на поверхні паперу-наповнювача звичайно знаходиться товстий шар смоли, який повинен витримувати механічні і термічні напруги, які викликають утворення тріщин навіть через тривалий час. В пластиках з неорганічним наповнювачем тріщини можуть виникати зразу ж після пресування. Додатковим фактором, що збільшує усадку і напругу, є досить тривала (декілька десятків хвилин) дія підвищеної температури при пресуванні.

Смоли

Для виробництва шаруватих пластиків використовуються в основному модифіковані меламіноформальдегідні смоли, і для спеціальних цілей – змішані меламінокарбамідні, бензогуанамінові, феноломеламінові і анілінофенольні смоли. Немодифіковані меламіноформальдегідні смоли через недостатню еластичність мало придатні для отримання шаруватих пластиків, а для подальшого формування при низькому тиску взагалі непридатні.

Для збільшення еластичності меламінових смол їх потрібно *модифікувати*:

- ввести між залишками меламіну еластичні ланцюги, наприклад вуглеводневі;
- додати нейтральний пластифікатор.

Меламінові смоли можна модифікувати як низькомолекулярними сполуками, так і термопластичними смолами та високомолекулярними полімерами.

Низькомолекулярні модифікатори дозволяють отримати смоли з меншою в'язкістю і більшою еластичністю, а також збільшити її текучість (відповідно, знизити тиск пресування), покращити блиск. Для модифікації меламінових смол використовують *моно- і дикарбамінати, толуенсульфаміди, солі сульфамінової кислоти, циклічні етиленкарбаміди, ацетогуанамін*. Меламіноформальдегідні смоли, модифіковані *ацетоном*, мають більшу стабільність, добру адгезію до скла, термостійкі і еластичні. Шаруваті пластики на їх основі відрізняються високою міцністю. Модифікація *фурфуролом і фурфуріловим спиртом* дозволяє отримати шаруваті пластики на основі скляного волокна з підвищеною термостійкістю і механічною міцністю. Високою адгезією до скла характеризуються смоли, модифіковані *поліамідами*.

При використанні для модифікації полімерних сполук можна добитися значного покращення еластичності, однак в'язкість таких модифікованих смол в основному вища, ніж немодифікованих. Модифікація поліетиленгліколями може теж дати добрі результати, але безпосередня модифікація смоли поліетилен- чи поліпропіленгліколем погіршує зовнішній вигляд пластиків і знижує їх водостійкість.

Виробляються смоли повільного, середнього і швидкого затвердження. Перші два типи смол використовують для декоративних шаруватих пластиків з фенольним зв'язуючим, а останній – для облицювання деревостружкових плит.

Основи

Основою називаються матеріали, які виробляються у вигляді смужок чи листів, і після покриття чи просочування смолою пресуються під тиском і при підвищеній температурі, в результаті чого утворюється шаруватий пластик з властивостями, що значно відрізняються від властивостей основи. В основному в якості основи використовують папір чи тканину, які повинні відповідати певним вимогам.

Для декоративних шаруватих пластиків застосовують тільки папір. Найчастіше декоративні шаруваті пластики на основі аміносмол виробляються

у вигляді плит, які складаються з двох основних шарів – декоративного шару і основи.

Для створення *декоративного шару* застосовують два типи паперу – *декоративний і лицевий*. Обидва типи характеризуються високим поглинанням і збереженням доброї міцності у вологому стані. *Декоративний* папір в шаруватому пластику закриває темну основу і надає виробу привабливий вигляд завдяки власному забарвленню чи малюнку (нанесеними спеціальними барвниками і типографськими фарбами). *Лицевий* папір використовується для захисту декоративного шару і збільшення стійкості пластику до стирання. Лицевий папір виробляється з суміші α -целюлози і рубленого віскозного волокна і є повністю прозорим. В якості *прокладки (основи)* під декоративний шар часто використовують *металічні плівки* (зокрема, алюмінієві), в основному перфоровані, які повинні відводити тепло від перегрітих точок поверхні.

Для *технічних шаруватих пластиків* в якості *основи* застосовують мати із *скляної* чи *азбестової* тканини. В більшості використовують легку скляну тканину з безлужного скляного волокна з полотняним переплетенням. Для полегшення сполучення зі смолою на готову скляну тканину наносять проміжний шар, наприклад із полівінілового спирту. Часто меламінову смолу наносять безпосередньо на скляну тканину. Азбестові тканини виробляють із азбестового волокна, отриманого із сирого азбесту шляхом подрібнення і очищення. Для збільшення міцності тканини і полегшення процесу тkania застосовують добавки органічних волокон, наприклад бавовни чи паперової целюлози.

6.2.2. Просочування основи

Просочування і висушування основи шаруватих пластиків проводять мокрим методом в установках безперервної дії, в яких стрічка основи проходить через просочувальну ванну з розчином смоли, а потім через сушильну камеру тунельного типу з певною регульованою швидкістю. Ці

установки застосовуються для просочування всіх типів основ, як паперових, так і тканинних.

Для високоякісного просочування необхідно, щоб в'язкість і концентрація смоли, а також вологість і поглинання паперу були постійними, а параметри процесу просочування – оптимальними.

Просочувальна ванна має широке плоске подвійне дно, масляну чи гліцеринову обігрівальну сорочку з розміщеним всередині водяним чи паровим змієвиком. Обігрів ванни дає змогу додатково регулювати в'язкість смоли. Тривалість перебування стрічки в ванні в залежності від довжини ванни і швидкості пересування тканини складає 20–60 с, а концентрація смоли в розчині – 45–55 %.

Під час сушіння основи випаровується вода і видаляються леткі фракції, одночасно зростає міцність основи (особливо паперової), і відбувається подальша конденсація смоли. Параметри сушіння повинні бути такими, щоб основа, яка виходить із сушильні, містила точно встановлену кількість вологи (4–6 % при сушінні впродовж 10 хв при 160 °С), і щоб смола досягла необхідного ступеня поліконденсації.

Просочена основа повинна містити 40–50 % смоли для декоративного паперу, 65–70 % - для лицевого паперу і 35–40 % - для скляної тканини. Просочена основа повинна відповідати певним вимогам: вміст летких фракцій – 4–7 %, текучість через кілька діб після висушування полотна основи – 1–10 %, рН водної витяжки з паперової основи – 5–8.

6.2.3. Пресування і обробка шаруватих пластиків

Шаруваті пластики на основі аміносмол пресують у вигляді плит на гідравлічних пресах високого тиску. Тиск пресування складає 70–120 кгс/см² при пресуванні шаруватих пластиків на основі паперу і аміносмол, температура пресування карбамідних шаруватих пластиків складає 125–130 °С, меламіноформальдегідних -140–145 °С.

Декоративні шаруваті пластики на основі аміносмола виробляють у вигляді плит товщиною 1,3–4 мм з гладкою блискучою чи матовою поверхнею пастельних тонів і з певним малюнком. Ці плити складаються з фенольного середнього шару, з одного чи двох боків покритого шаром мелаїноформальдегідного чи мелаїнокарбамідного шаруватого пластика. Перед пресуванням в певній послідовності укладаються декілька шарів різного паперу, прокладок і металічних плит, які утворюють пакет. Ці пакети розміщують між полічками пресу.

Тривалість пресування залежить від температури і товщини плити. Нормальний цикл пресування складається з нагрівання – 20 хв, затвердження – 45 хв і охолодження – 20 хв. Спеціальний метод пресування полягає у пресуванні шаруватих пластиків, які не повністю затверджуються у пресі, і застосовуються для подальшого формування в гарячому стані при нанесенні на вигнуті поверхні. Тривалість і температура пресування таких шаруватих пластиків дещо менші.

Перед вийманням пакету з пресу його необхідно охолодити до температури нижче 100 °С для запобігання викривлення і забезпечення гарного блиску.

Охолоджені листи шаруватого пластика після відділення від підкладних листів відпилюються до встановлених розмірів дисковою пилою, і нижня частина очищується (зокрема, піском) для полегшення склеювання. Найчастіше виробляють тонкі шаруваті декоративні плити, які з'єднуються з деревною основою, наприклад верхньою поверхнею столів, приклеюванням, клепаанням чи прикручуванням гвинтами. Для приклеювання використовують карбамідні, фенолоформальдегідні, фенольні, епоксидні, резорцинові та неопренові клеї. Обробка країв плит з наклеєним шаруватим пластиком проводиться відходами декоративного шаруватого пластика, дерев'яних рейок чи м'якого профільованого полівінілхлориду.

Через різницю в коефіцієнтах лінійного розширення, декоративні шаруваті пластики на стіни кріпляться завжди з допомогою підкладки

(наприклад, плит із пінополістирола) чи дерев'яних рейок. Краї плит обробляються тонкими рейками з легкого металу.

6.2.4. Застосування шаруватих пластиків

Спеціальною областю застосування шаруватих пластиків на основі меламінових смол є отримання облагороджених деревинностужкових і деревинноволокнистих плит – облицювання. Декоративні шаруваті пластики не є конструкційними матеріалами, і найчастіше застосовуються для фанерування меблів. Ними покривають верхню площину столів, шкільні парти і полиці в магазинах. Вони знайшли широке застосування і для облицювання стін в ресторанах, санаторіях, літаках, залізничних вагонах, автобусах.

Технічні шаруваті пластики – меламінові паперові з фенольним зв'язуючим і меламінові склопластики – застосовуються в електротехнічних пристроях, працюючих при низьких частотах і великих напругах. Паперові пластики із фенольним зв'язуючим застосовуються в електротехніці так само, як фенолоформальдегідні шаруваті пластики, головним чином для роботи в умовах, при яких можливе виникнення коротких замикань. Як і пресматеріали, ці шаруваті пластики характеризуються відмінною стійкістю до електричної дуги і блукаючих струмів. Склопластики дорожчі і застосовуються тільки там, де механічна міцність і теплостійкість паперових шаруватих пластиків недостатні. Вони використовуються для виробництва розділюючих електричних пристроїв, що працюють при 120–150 °С.

6.3. Лакові аміносмоли

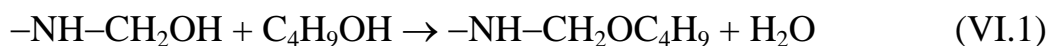
Широке застосування аміноформальдегідних смол в лакофарбній промисловості зумовлене відмінними властивостями покриттів на їх основі. Аміноформальдегідні лаки використовуються в багатьох галузях, успішно замінюючи вживані дотепер класичні лаки і фарби (масляні, нітро- і навіть склоемалі).

Звичайні аміноформальдегідні смоли після затвердження крихкі, нееластичні і малоприматні для отримання покриттів. У пресматеріалах, шаруватих пластиках, а іноді і в клеях роль пластифікатора часто виконує наповнювач. До *пластифікаторів*, вживаним для *лакових* аміносмоля, пред'являються набагато більші вимоги: вони повинні бути прозорими, нетоксичними, добре поєднуватися із смолою, утворюючи низьков'язкі розчини, не повинні зменшувати хімічну стійкість смоли. Пластифікація лаків на основі аміноформальдегідних смол шляхом введення до складу молекули смоли еластичних ланцюжків застосовується рідко. В більшості випадків аміносмоли пластифікують, змішуючи з відповідними олігомерами, наприклад з *алкідними смолами*.

Метилольні групи смоли надають їй гідрофільні властивості, здатність розчинятися у воді і частково в нижчих спиртах. Гідрофільну смолу можна пластифікувати тільки гідрофільними пластифікаторами (гліцерин, цукри), що легко змішуються з нею, проте при цьому погіршується водостійкість матеріалу, яка є одним з найважливіших критеріїв якості покриття. Щоб водостійкість покриття не змінювалася, слід використовувати пластифікатори, нерозчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках. Найбільш відповідними виявилися *алкідні смоли*. Для того, щоб надати аміноформальдегідній смолі здатність поєднуватися з гідрофобним пластифікатором, її слід модифікувати введенням вуглеводневих радикалів.

6.3.1. Етерифікація аміносмоля

Простим методом *модифікації* аміносмоля з метою надання їм розчинності в органічних розчинниках є *алкілування* – етерифікація метилольних груп спиртом:

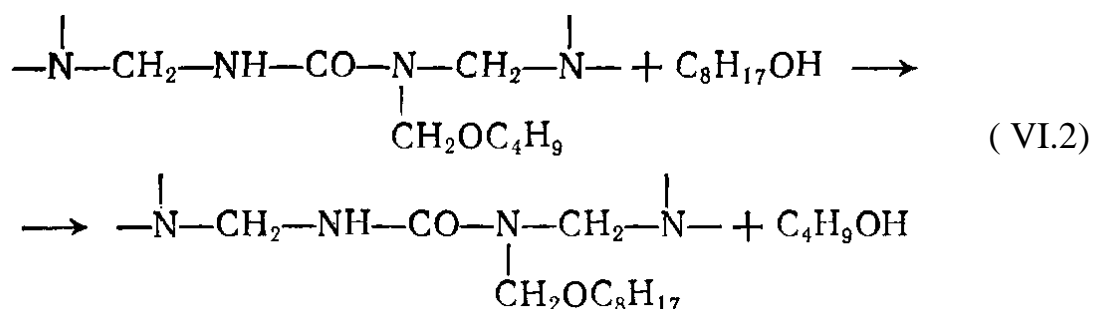


Властивості модифікованої смоли залежать головним чином від природи спирту. При використанні метанолу отримують швидкотверднучі смоли, розчинні в спиртах, практично нерозчинні у вуглеводнях, і які не змішуються з

алкідними смолами. Етерифікація етанолом дещо покращує змішуваність з алкідними смолами і розчинність в ароматичних вуглеводнях. Швидкість затвердження цих смол невелика, але все-таки достатня. При етерифікації метилольних груп пропанолом або бутанолом одержуємо розчинні смоли з досить великою швидкістю затвердження.

Нижчі спирти мають в цьому відношенні ряд недоліків. Набагато кращі результати дає *n*-бутанол або *ізобутанол*, які лише частково змішуються з водою і утворюють азеотропні суміші з великим вмістом води. У міру збільшення довжини алкілуючого радикалу збільшується ступінь пластифікації смоли, її розчинність в органічних розчинниках (особливо в аліфатичних вуглеводнях) і еластичність покриття, але зменшується швидкість затвердження покриття і його твердість.

Безпосередня етерифікація вищими спиртами дещо ускладнюється їх поганим змішуванням з реакційною сумішшю, внаслідок чого поліконденсація метилольних сполук відбувається швидше, ніж досягається потрібний ступінь етерифікації, і виходить неоднорідний продукт. Тому великі радикали вводять шляхом переетерифікації вищими спиртами етерів нижчих спиртів. Наприклад, бутильовану смолу нагрівають з октанолом вище за температуру кипіння бутанолу, але нижче за температуру кипіння октанолу аж до випаровування певної кількості бутанолу. При цьому відбувається часткова переетерифікація смоли вищими спиртами:



Вторинні або третинні спирти в нормальних умовах реагують поволі, і швидкість поліконденсації значно перевищує швидкість етерифікації, що є причиною швидкої желатинізації смоли. Якщо процес етерифікації проводити з використанням спиртів нормальної будови, то можна уникнути желатинізації і

досягти прийнятної швидкості процесу модифікування. Для етерифікації аміноформальдегідних смол часто застосовують н-бутанол, який є найдешевшим із спиртів і надає смолі достатньої розчинності у вуглеводнях.

Смоли, одержані при високих мольних співвідношеннях формальдегіду і карбаміду або меламіну, мають звичайно вищий ступінь етерифікації, ніж отримані при низьких мольних співвідношеннях навіть у присутності такої ж кількості спирту. Етерифікація метилольних груп *багатоатомними спиртами*, які, у свою чергу, можуть бути *етерифіковані кислотами* (одно- і багатоосновними), відкриває необмежені можливості модифікації смол.

Властивості лакових смол залежать від природи модифікуючого спирту, мольного співвідношення реагентів і умов проведення реакції.

6.3.2. Одержання лакових аміносмол

Одержання карбамідних лакових смол

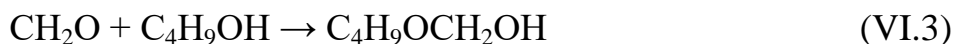
Лакові карбамідні смоли найчастіше етерифікують бутанолом. Методи отримання бутильованих смол можуть використовуватись і при виробництві смол, модифікованих іншими спиртами.

Найпростіший спосіб отримання лакових карбамідних смол – це двоступенева (в лужному і кислому середовищі) конденсація суміші карбаміду, формаліну і бутанолу з наступним відділенням і охолодженням водного шару (містить біля 10 % смоли), та відділення води, яка залишилась в смолі. Мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду при отриманні етерифікованих карбамідних смол ніколи не буває менше 2:1, а в більшості випадків складає 2–3 моля на 1 моль карбаміду. Таке ж приблизно мольне співвідношення бутанолу і карбаміду.

Черговість введення сировини може бути різною:

1) спочатку провести реакцію між карбамідом і формаліном, а потім ввести бутанол;

2) спочатку отримати напівформаль чи формаль з формаліна та бутанола, і тільки потім ввести карбамід:

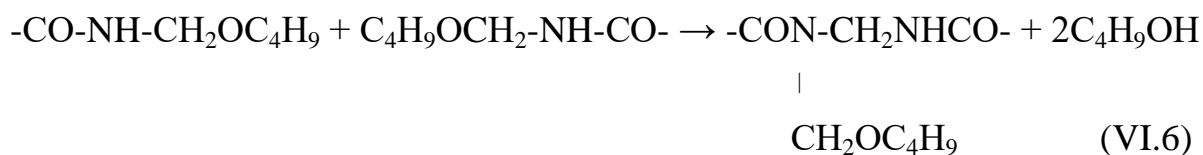


Після підкислення на другій стадії реакції формаль взаємодіє з карбамідом, утворюючи етерні зв'язки:



Присутність *спирту*, який утворює з формальдегідом напівацеталі і ацеталі, ефективна, оскільки він зменшує концентрацію вільного формальдегіду, гальмує реакцію метилолування і зводить до мінімуму самовільне зниження рН реакційної суміші, яке відбувається в результаті реакції Канніццаро при підвищеній температурі.

При використанні оптимальної кількості спирту в кислому середовищі протікає спочатку реакція естерифікації, і тільки після встановлення її рівноваги починається реакція поліконденсації, яка супроводжується збільшенням в'язкості смоли:



Після закінчення поліконденсації воду із смоли можна видалити шляхом азеотропної відгонки при пониженому чи нормальному тиску. Швидкість обезводнення має великий вплив на властивості смоли, особливо на ступінь її естерифікації, в'язкість і розчинність. При дуже швидкому обезводненні (менше 3 год) одержуються низьков'язкісні смоли з низькою реакційною здатністю. Дистиляція проводиться до певної температури, яка свідчить про ступінь дегідrataції смоли, після чого смола загущується до досягнення необхідної густини.

Більш стабільні лаки, тобто з високим ступенем естерифікації чи менш концентровані (біля 50 % смоли), одержують у вигляді розчинів, що містять значну кількість вуглеводневого розчинника, наприклад *ксилола*. Смоли більш реакційноздатні і більш концентровані (60 % і більше) виробляються у вигляді

спиртових розчинів. Збільшення концентрації смоли, однак, обмежене її стабільністю і продуктивністю очищуючих апаратів.

Використання для виробництва лакових смол концентратів формальдегіду замість формаліну значно скорочує виробничий процес і збільшує продуктивність апаратури.

Лакові смоли можна також отримати поліконденсацією карбаміду з *бензойним, оцтовим і пропіоновим альдегідами, фурфуролом і ароматичними кетонами*. Розчинність цих смол тим краща, чим більший радикал альдегідної групи, однак швидкість їх затвердження, колір і властивості покриттів гірші, ніж карбамідних смол.

Одержання меламіноформальдегідних лакових смол

Мольне співвідношення формальдегіду і меламіну та бутанолу і меламіну при отриманні лакових меламінових смол знаходиться в межах 5:1–8:1. В деяких випадках використовуються більш низькі мольні співвідношення (до 3:1) і більш високі (12:1).

Ди- і триметилолмеламіни під час етерифікації бутанолом в кислому середовищі легко утворюють колоїди, і в такому стані легко осмолюються, тому що швидкість поліконденсації більша, ніж швидкість етерифікації. При високих мольних співвідношеннях ця небезпека значно менша.

При етерифікації можна використовувати метилольні сполуки або в сухому вигляді, або у вигляді водних розчинів. В першому випадку виділяється сухий гекса- або пентаметилолмеламін, який розчиняється в підкисленому бутанолі з утворенням майже безводної смоли. У другому випадку технологія простіша: з реакційної суміші формаліну, спирту і меламіну в процесі синтезу видаляється вода за допомогою азеотропної дистиляції з поверненням спирту.

Меламінові смоли, навіть суміщені з алкідними, утворюють недостатньо еластичні і тверді покриття. Виробляються також змішані лакові меламіноепоксидні смоли.

6.3.3. Властивості лакових аміносмол

До основних характеристик лакових аміноформальдегідних смол відносяться: в'язкість, стабільність, вміст плівкоутворювальної речовини, здатність до забарвлювання, бензинове число і число помутніння, кислотне число, сумісність з іншими смолами, електропровідність.

В'язкість смоли залежить від ступеня її поліконденсації і вмісту метилольних груп. Низька в'язкість бутильованої смоли свідчить про сповільнену швидкість затвердження і зумовлює зниження твердості покриття. Чим менша в'язкість смоли, тим більша її концентрація в торговому продукті, тим економніше її нанесення. Для смол із надто великою в'язкістю необхідно використовувати великі кількості розчинника. Покриття з таких смол висихають досить швидко і бувають твердими. Найдоцільніше використовувати смоли з певною мінімальною в'язкістю, при якій досягається достатня швидкість затвердження покриття. Також збільшує в'язкість, швидкість затвердження і твердість готових покриттів зменшення кількості формальдегіду в смолі.

Властивості смол залежать від природи спирту, мольних співвідношень реагентів, ступеня етерифікації і умов їх отримання. Властивості смол не змінюються впродовж тривалого часу – від півроку до кількох років.

Основним критерієм *стабільності* соли є її в'язкість. Так, в'язкість смоли, яка залежить від ступеня поліконденсації і вмісту метилольних груп, збільшується із зменшенням вмісту формальдегіду і спирту в реакційній суміші. Отже, стабільність смоли підвищується із збільшенням концентрації спирту і формальдегіду в розчині смоли.

Карбамідні лакові смоли виробляють в основному у вигляді 50–75 %-вих розчинів в *бутанолі* чи в суміші *бутанол-ксилол*. Це в'язкі, безколірні, прозорі рідини з густиною 1,00–1,06 г/см³, кислотне число коливається в межах 0–5. Вміст води не перевищує 0,5 %, а вміст вільного формальдегіду становить 1 %. Для виробництва спеціальних типів смол в якості розчинника використовують етанол, пропаном, лаковий бензин, етери гліколів.

Меламінові лакові смоли містять від 50 до 100 % плівкоутворювальної речовини. Для естерифікації застосовують *бутанол* чи суміш *бутанол-ксилол*. Густина меламінових лакових смол – 0,97–1,08 г/см³, кислотне число не перевищує 1,0. В'язкість їх дещо нижче, ніж в'язкість карбамідних смол з таким самим вмістом плівкоутворювальної речовини. Властивості смол не змінюються впродовж одного року. Виробляються також смоли, модифіковані *ізобутанолом* і *ізопропанолом*.

Меламінові смоли містять більше реакційноздатних груп, ніж карбамідні, і тому утворюють більш міцні покриття.

6.3.4. Пластифікація лаків на основі аміносмол

Аміноформальдегідні лакові смоли утворюють тверді і крихкі покриття, які слід пластифікувати. Широко відомі пластифікатори, такі, як діалкілфталати, трикрезилфосфати, складні етери себацінової кислоти і інші, володіють сильною пластифікуючою дією і застосовуються у відносно невеликих кількостях.

Найкращими пластифікаторами для лаків на основі аміносмол є *складні поліетери* – продукти реакції багатоатомних спиртів і гліколів з карбоновими кислотами, модифіковані рослинними оліями (алкідні смоли) чи немодифіковані. Вони одночасно містять *гідроксильні* групи, які діють стабілізуюче на аміносмоли, і *карбоксильні*, які прискорюють їх затвердження:



складний етер етиленгліколя і адипінової кислоти (немодифікований)

Немодифіковані поліетери відрізняються від модифікованих (алкідних смол) безколірністю, однак вони менш водостійкі. Складні етери багатоатомних спиртів утворюють покриття з меншою водостійкістю, ніж складні поліетергліколі.

Серед алкідних смол широке використання знаходять *гліфталеві алкідні смоли*, які отримують із фталевого ангідриду і гліцерину, модифіковані жирними кислотами і оліями. Алкідні смоли поділяються на *дві основні* групи:

- *висихаючі*, модифіковані висихаючими (льняна, тунгова) чи напіввисихаючими (соняшникова, соєва) оліями;
- *невисихаючі*, модифіковані невисихаючими оліями (кокосова, сира рицинова).

Найбільш підходять для отримання лаків на основі аміносмола алкідні смоли, які містять 34–45 % олії.

Відмінних результатів можна досягти, використовуючи в якості пластифікаторів *співполімери акрилової чи метакрилової кислоти*, наприклад, *співполімер акрилової кислоти, акрилату етиленгліколя і алкілметакрилату* (для водорозчинних лаків). Оптимальна кількість акрилової кислоти в пластифікуючому співполімері – 20–25 %. В якості пластифікаторів можна використовувати і інші полімери, зокрема *полівінілбутираль* і співполімери *акриламиду*.

Залежність властивостей покриття від складу алкідних смол

Поєднання алкідної смоли з аміноформальдегідною надає покриттю еластичності і більшої адгезії, а також прискорює процес затвердження аміноформальдегідної смоли.

Для пластифікації звичайно використовують *алкідні смоли* з низьким (до 45 %) чи середнім (45–55 %) вмістом *олій*. Збільшення вмісту олії покращує стабільність і розтікання лаку, а також еластичність і стійкість покриття до дії атмосферних факторів, води, мила і розведених розчинів лугів, однак погіршує сумісність алкідної смоли з аміноформальдегідною. Композиція з меншим вмістом олії висихає швидше, і може затверджуватись при більш високій температурі без небезпеки пожовтіння. При цьому утворюється більш тверде покриття з гарним блиском, але адгезія його дещо гірша.

Невисихаючі алкідні смоли, модифіковані рициновою олією, добре суміщаються з аміносмолами, затверджуються з високою швидкістю і при високій температурі (140–150 °C) без пожовтіння, еластичні, надають покриттю високої стійкості до атмосферних факторів. Невисихаючі смоли, модифіковані

кокосовою олією, ще світліші і більш стійкі до дії температури та ультрафіолетового світла, однак утворюють менш еластичні покриття. Покриття з високою твердістю і достатньою еластичністю отримують при вмісті в лаковій суміші 50 % карбамідної смоли або 30–35 % меламінової.

Коли покриття повинно володіти гарним блиском, високою адгезією і стійкістю до дії атмосферних факторів та різних хімічних реагентів, карбамідні смоли пластифікують алкідними смолами, модифікованими *висихаючими* оліями – *соєвою, льняною і деревною*. Перевагу мають алкідні смоли з *соєвою* олією, так як вони утворюють більш світлі покриття, стійкі до дії світла і підвищеної температури.

Лаки, розчинні у воді

Застосування лаків у вигляді розчинів в органічних розчинниках не завжди зручне, тому отримують також лаки у вигляді водних розчинів. Такі *водорозчинні* лакові смоли отримують із *метоксиметилмеламінів* або *метилолованих меламіноформальдегідних* смол, пластифікованих розчинними у воді *солями амінів* чи *амонієвими солями*, *алкідних* чи *поліакрилових смол*, які містять надлишок карбоксильних груп. В процесі затвердження при підвищеній температурі ці солі розкладаються, і вільні карбоксильні групи взаємодіють з метоксильними групами метоксиметилмеламіну, зшиваючи і затверджуючи смолу. Лаки і емалі затверджуються близько 20 хв при 145 °С чи 10 хв при 160 °С.

Властивості покриттів аналогічні властивостям покриттів на основі лаків в органічних розчинниках. Покриття на основі водорозчинних лаків дуже тверді, мають гарний блиск, високу адгезію, еластичні, стійкі до дії води і хімічних реагентів.

6.3.5. Розчинники для лакових аміносмол

Відповідний підбір розчинників (або їх сумішей) повинен забезпечити максимальну стабільність лаку, задовільну швидкість висихання і гарний

зовнішній вигляд покриття. Розчинники, які використовуються для лакових аміносмола, можна розділити на істинні, уявні і розріджувачі.

Істинні розчинники дозволяють розчиняти і розводити смоли до вмісту 1–2 % сухої речовини без випадання осаду. До них відносяться, наприклад, спирти, найчастіше використовується *бутиловий спирт*. Щоб смола була достатньо стійка, в склад розчинника має входити не менше 20 % бутанолу чи іншого спирту. Бутанол покращує розтікання і блиск лаку. Серед інших розчинників цього типу дуже цінні *етери гліколів* (наприклад, *целозольв*), які сприяють покращенню блиску покриттів.

Уявні розчинники (псевдорозчинники) часто використовуються для зменшення в'язкості смоли, однак вони не справляють стабілізуючого впливу. До більшості аміноформальдегідних смол їх можна додавати в необмежених кількостях. До цього типу розчинників слід віднести *ароматичні вуглеводні*.

Розріджувачі – це ті речовини, які знижують в'язкість розчину смоли в істинних розчинниках, але можуть використовуватись лише в обмежених кількостях. До них належить *бензин*.

Високо киплячі розчинники, які випаровуються повільніше, застосовуються тоді, коли необхідно отримати лаки з добрим розтіканням; вони забезпечують отримання виключно гладкої поверхні і гарного блиску. До них відносяться *вищі вуглеводні, етери етиленгліколя, дипентен, камфора, діацетоновий спирт*.

В залежності від виду розчинника отримують смоли різної в'язкості при одному і тому ж вмісті сухої речовини.

6.3.6. Забарвлювання і пігментування лаків на основі аміносмола

Лаки на основі аміносмола прозорі і безколірні, і ці властивості не змінюються впродовж зберігання і затвердження покриттів. Їх можна забарвлювати, додаючи до 100 % пігментів і отримуючи емалі, а також одержувати прозорі кольорові лаки.

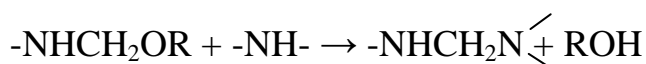
Для отримання фарб і емалей на основі аміносмола не можна використовувати барвники і пігменти, які підвищують рН реакційної маси вище 7 і знижують нижче 5,5. Найкращим пігментом для покриттів на основі аміносмола є *оксид (IV) титану* – нейтральний стабільний пігмент інтенсивного білого кольору з чудовими покриваючими властивостями.

Для пігментування лаків на основі аміноформальдегідних смол рекомендуються наступні пігменти: білий - *оксид (IV) титану (рутил)*, червоні – *толуїдиновий червоний* або *кадмієвий*, зелені – *зелень хромова* або *фталоціанінова*, голубі – *фталоціанінова* або *берлінська лазурь*, жовті – *хромовий жовтий*, *кадмієвий жовтий*, чорні – *вугільно чорний*, *коричневий* – *синтетичні оксиди заліза*.

Покриття з чудовим блиском можна отримати, додаючи в емалі *алюмінієвий* або *бронзовий порошок*. Добрий блиск можна отримати, попередньо зволожуючи пігмент розчином частини *алкідної смоли*. В емалях, затверджених за допомогою каталізатора, вміст оксид (IV) титану не повинен перевищувати 30 %. Матові лаки можна отримати, використовуючи добавки *кремнезему* в кількості до 10 %.

6.3.7. Затвердження лакових аміносмола

Етерифіковані аміноформальдегідні смоли стабільніші, ніж інші види аміносмола, і затверджуються набагато важче, оскільки більшість метилольних груп смоли заблоковані спиртом. Тому для затвердження смоли необхідна як конденсація метилольних груп молекул, так і участь алкоксильних груп:



Швидкість реакція затвердження залежить перш за все від температури і кислотності середовища, а також від типу смоли і пластифікатора. Наведена вище реакція проходить з достатньою швидкістю в кислому середовищі.

Основним фактором, який визначає *тривалість затвердження* смол і лаків, є *температура*: чим вища температура, тим менша тривалість затвердження смоли. Покриття на основі карбамідоалкідних лакових смол, які

не містять каталізатор, затверджуються в основному при 120–150 °С, а на основі меламіноалкідних – при 80–265 °С. Середня тривалість затвердження лакового покриття на основі карбамідоформальдегідної і алкідної смоли при 140 °С складає 20 хв, лакових меламінових покриттів – 5 хв.

Тривалість затвердження покриттів на основі карбамідних лаків можна значно скоротити, а температуру понизити шляхом додавання *каталізаторів*. При додаванні невеликих кількостей каталізатора (до 0,5 %) отримують покриття з температурою затвердження 60–80 °С, додавання каталізатора в кількості 0,5–3,0 % дозволяє отримати покриття, які затверджуються при кімнатній температурі. Надто велика кількість каталізатора погіршує адгезію, еластичність і водостійкість покриття та викликає розтріскування його під час старіння.

В якості *каталізаторів* найчастіше використовують сильні неорганічні кислоти. Необхідне затвердження покриття при кімнатній температурі досягається тільки при використанні *соляної* або *сірчаної* кислот. При використанні для затвердження при кімнатній температурі як каталізаторів кислот середньої сили, наприклад, фосфорної чи *n*-толуенсульфо кислоти, покриття не будуть водостійкими.

Каталізатор додають безпосередньо перед використанням лаку. Життєздатність лаку з каталізатором становить від декількох годин до декількох діб і тим коротша, чим вища температура і більша концентрація лаку. Життєздатність збільшується з підвищенням в складі суміші спирту і вільного формальдегіду. Вид алкідної смоли також впливає на життєздатність лаку з каталізатором.

Для швидкого і повного висихання лакового покриття, затвердженого з допомогою каталізатора, вводять *нітрат целюлози* і більш дорогі розчинники (кетони і складні етери).

Водостійкість і еластичність карбамідних покриттів, затверджених з допомогою каталізаторів, можна збільшити введенням в них *меламінових* смол з певною кількістю пластифікатора. Додавання 10 % меламінової смоли надає

покриттю стійкості до холодної води. Лаки, в яких співвідношення карбамідної і меламінової смоли становить 1:1–2:1, стійкі до дії атмосферних факторів.

Для отримання меламіноформальдегідних лаків, які висихають на повітрі, використовують спеціальні реакційноздатні смоли, етерифіковані нижчими спиртами, і великі кількості сильного каталізатора. Наприклад, виробляють меламінові смоли, які утворюють з алкідними смолами лаки, що затверджуються 15 %-вою HCl в кількості 18–20 % при 20–25 °C впродовж 6–8 годин. Життєздатність суміші з кислотою становить 2–3 тижня. Покриття мають гарний блиск, водо-, кислото- і лугостійкі, дуже тверді і еластичні.

6.3.8. Одержання і властивості покриттів

Одержання покриттів

Карбамідо- і меламіноформальдегідні лакові покриття наносять *різними способами*:

- з допомогою пензля чи валика;
- зануренням;
- поливанням;
- розпилюванням.

Найчастіше застосовують розпилення з допомогою пістолета і занурення. Все більше використовують метод електростатичного напилення (для металу і деревини). Метод електростатичного напилення дозволяє уникнути втрат лаку при забарвлюванні предметів з невеликим перерізом, але вимагає дотримання певних умов: великий електричний опір лаку (10^6 Ом·см), висока температура загорання лаку (більше 21 °C), абсолютно безводний каталізатор затвердження.

Перед нанесенням покриття поверхня повинна бути відповідним чином підготовлена, знежирена і очищена. При багатократному покритті поверхні можна використовувати підкладку з кращою адгезією: карбамідну смолу чи водорозчинний меламіновий лак (для металу). Пори і нерівності на поверхні для покриття заповнюють карбамідною замазкою, наповненою баритом,

каоліновою глиною, кремнеземом. Підготовлену таким чином поверхню шліфують.

Термореактивні покриття можна затверджувати такими методами:

- в камерах з конвекційним підігрівом;
- в тунельних печах безперервним способом;
- струмом високої частоти;
- на конвеєрі при допомозі інфрачервоного випромінювання – найсучасніший і найшвидший метод.

Властивості покриттів

Основними властивостями покриттів є: твердість, еластичність, блиск, адгезія до основи, ударна в'язкість, стійкість до дії світла (пожовтіння), води, кислот, лугів, розчинників, атмосферних факторів.

Властивості покриттів на основі аміносмола залежать від властивостей аміноформальдегідної смоли, властивостей інших компонентів лакової суміші, їх співвідношення і умов отримання покриття.

Карбамідо- і меламіноалкідні смоли утворюють після затвердження тверді скловидні покриття з гарним блиском, еластичні, стійкі до вологи, плям, тріщин, зношення, старіння, дії світла.

Покриття із карбамідних лаків і емалей при нормальній температурі стійкі до дії слабких лугів і кислот, мила, олій, спиртів і інших розчинників, не розм'якшуються під дією жирів і підвищеної температури. Вони є хорошими діелектриками - діелектричні властивості карбамідних емалей, затверджених при високій температурі, не змінюються навіть після перебування впродовж 1000 годин при 100 °C і 100 %-вій відносній вологості. Покриття мають високу адгезію до деревини і металу, після затвердження можуть бути відполіровані.

Властивості меламінових покриттів в цілому кращі, ніж карбамідних. *Перевагою* меламінових смол є більша хімічна стійкість і теплостійкість покриттів, вища стійкість до плям і більша твердість. Лаки і емалі на основі меламінових смол краще розтікаються і мають кращий блиск. Покриття на їх

основі твердіші, меламінові смоли незамінні для запобігання пожовтіння покриттів. Однак із збільшенням термостійкості зменшується адгезія, тому її покращують, додаючи до меламінової смоли певну кількість карбамідної смоли.

6.3.9. Застосування лакових аміносмол

Області застосування лакових карбамідних і меламінових смол майже однакові. *Карбамідні* смоли частіше застосовуються для дешевших покриттів, затверджуваних кислотами при кімнатній температурі або нижче 100 °С. *Меламінові* смоли використовуються для отримання покриттів з максимальною міцністю і хімічною стійкістю, які затверджуються при підвищеній температурі.

Карбамідоалкідні або *карбамідні пластифіковані* лаки застосовуються для покриття внутрішніх стін приміщень, трамваїв, поїздів, літаків, підлоги. Додаток інсектицидів до карбамідного лаку дозволяє отримати інсектицидні покриття.

Велике промислове значення має застосування *карбамідних* лаків у виробництві меблів. При певній температурі і концентрації каталізатора можна отримувати тверді покриття, які висихають впродовж 30 хв і менше. Ці покриття дешевші від нітроцелюлозних, стійкі до дії розчинників і мають високу стійкість проти стирання. У разі потреби їх можна полірувати в сухому або вологому вигляді.

Карбамідоформальдегідні матеріали застосовуються для виробництва флюоресцентних пігментів, які використовуються в рекламі. Для цього флюоресцентний барвник розчиняють в аміносмолі, потім смола затверджується і перемелюється. Карбамідні смоли, етерифіковані вищими спиртами, використовують для виробництва друкарських фарб.

Шляхом добавки відповідних речовин, що розкладаються при підвищеній температурі, можна одержати покриття, що спінуються при нагріванні, створюючи ізолюючу прокладку для захисту від вогню під час пожежі.

Меламіноалкідні лаки знаходять застосування головним чином для покриття кузовів автомобілів, мотоциклів, велосипедів і інших засобів пересування, а також пральних машин (у останньому випадку разом з епоксидними смолами).

І *меламінові*, і *карбамідні лаки* використовуються для покриття холодильників, металевих меблів, оснащення госпіталів, кухонь і ванн (особливо у вигляді білої емалі). Доцільно застосовувати аміноформальдегідні лаки для захисних покриттів жерсті, що знаходиться під водою.

Серед інших областей застосування аміноформальдегідних лаків можна назвати: покриття кабелів і дроту еластичною ізоляційною емаллю, захист поверхні оптичного скла, виробництво водостійкого паперу, апретів для волокна і т.д. Пластифіковані карбамідні смоли можна застосовувати як еластичні підкладки.

Лакові аміносмоли застосовуються також в поєднанні із іншими смолами і полімерами.

Так, в поєднанні із *похідними целюлози* вони утворюють термостійкі покриття з великою механічною міцністю, стійкі до дії розчинників і старіння. Додаток карбамідної або меламінової смоли, разом із алкідної, до *нітроцелюлозних* лаків надає їм відмінну здатність до наповнення, велику світлостійкість, твердість, блиск, що не змінюється під час старіння, і підвищену стійкість до розчинників. У свою чергу, *нітрат целюлози* збільшує швидкість висихання лаків на основі аміносмоли.

Широко застосовуються суміші аміносмоли з епоксидними смолами. При взаємодії неетерифікованих метилольних груп аміносмоли з епоксидною смолою утворюється міцний тривимірний полімер з доброю адгезією, який зберігає еластичність. Такі суміші не вимагають спеціальних пластифікаторів. Відсутність в ньому складноетерних зв'язків є причиною виняткової стійкості покриттів до дії лугів.

Меламіноепоксидні емалі з високою температурою сушки (120–205 °C) утворюють покриття з прекрасними еластичністю, твердістю, адгезією до

металів і блиском, а також з відмінною хімічною стійкістю. На основі аміноепоксидних лаків можна отримати стабільні емалі, що містять металеві порошки, які при зберіганні тривалий час не втрачають блиску.

Меламіноакрилові покриття застосовуються в автомобільній промисловості.

Аміносмоли можна модифікувати *фенольними* смолами сумісною поліконденсацією карбаміду (меламіну) і фенолу з формальдегідом або змішуванням готових смол. Замість фенолу можуть також застосовуватися *багатоатомні феноли, ксиленоли* і т.д. Лаків покриття з меламінофенольних смол відрізняються високою твердістю, хорошими діелектричними властивостями, стійкістю до дії води, кислот і лугів. Недоліком їх є жовте забарвлення, що посилюється під дією світла.

Продукти модифікації меламінових смол *ароматичними амінами* або *амідами* відрізняються високими електричними властивостями. Залежно від співвідношення меламіну і, наприклад, аніліну можна одержувати смоли термопластичні або термореактивні.

Модифікація лакових аміносмол *силіконовими* сполуками дозволяє отримувати безбарвні термо- і водостійкі покриття, непаддатливі корозії і дії сильних окисників, із великою механічною міцністю. Проте ці покриття для затвердження вимагають сильнішого нагрівання, ніж звичайні покриття на основі аміносмол.

6.4. Застосування аміносмол в паперовій, текстильній та інших галузях промисловості

Спроби застосувати аміносмоли як облагороджуючі добавки були зроблені в перші роки появи їх на ринку - з 1926 р. карбамідні смоли почали застосовуватися в текстильній промисловості як апрети для бавовни і штучного волокна.

Аміносмоли, які використовуються як *облагороджуючі добавки*, повинні відповідати *певним вимогам*: добре розчинятися у воді, бути дешевими, їх

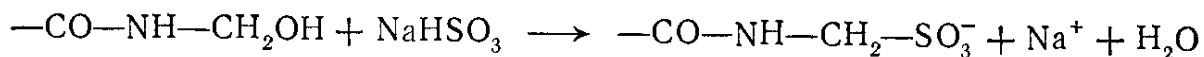
використання не повинно викликати заміни апаратури і змін технології. Широкому застосуванню аміносмол як облагороджуючих добавок сприяє їх безбарвність і стійкість до дії світла, а також полярність молекул, що зумовлює хорошу адгезію до целюлозних і білкових (бавовна, шовк, шерсть, шкіра і т. д.) матеріалів.

Для використання аміносмол як облагороджуючих добавок велике значення має *розчинність* аміносмол у воді. Вони повністю розчинні у воді тільки на початковій стадії процесу, потім відбувається подальша конденсація, і смоли переходять в нерозчинний стан. Тому необхідно підтримувати такі умови, при яких ступінь поліконденсації був би достатньо низьким. Інший шлях збільшення розчинності – введення в молекули смоли гідрофільних груп.

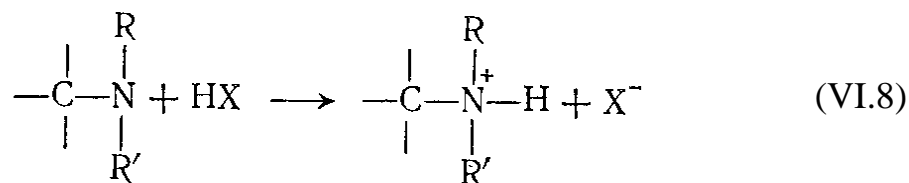
Як облагороджуючі добавки застосовують також оксиметильні сполуки меламіну і карбаміду. Вони не стабільні у водному розчині, оскільки реакції конденсації викликають їх перехід в важкорозчинний стан. Щоб продовжити придатність, слід зберігати їх в сухому стані в холодних приміщеннях або застосовувати спеціальні технологічні заходи, які сприяють збільшенню стабільності.

Стабільність оксиметильних сполук можна підвищити частковим або повним блокуванням оксиметильних груп: етерифікацією спиртами в слабокислому середовищі або модифікацією шляхом приєднання гідрофільних груп – аніонних, катіонних або нейтральних.

До *аніонних* карбамідних і меламінових смол відносяться смоли, модифіковані *сульфатом* або *сульфітом натрію, ронгалітом, гідросульфідом*. Наприклад, приєднання сульфїту натрію відбувається за реакцією:



Катіонні карбамідні смоли мають додатковий заряд NH_4^+ внаслідок присутності в молекулі смоли *сильноосновної аміногрупи* в поєднанні з кислотою, що знаходиться в реакційній суміші:



де R і R' – водень або алкільні групи невеликого розміру; HX – кислота.

Як модифікуючі сполуки для карбамідних смол застосовують також *поліалкіленполіаміни* (триетилентетрамін), *гуанідин*, *диціандіамід*, *моно- і диетаноламін*. Катіонні меламінові смоли виробляються у вигляді так званого *кислого колоїду*.

Неіонні, розчинні у воді аміносмоли (як карбамідні, так і меламінові) одержуються при модифікації багатоатомними спиртами, такими, як *моно- і диетиленгліколь*, *гліцерин* і т.д.

Продукти з властивостями *детергентів* можна отримати при одночасній модифікації карбамідних смол *кислим сульфітом* (введення гідрофільних груп) і *лауриноюю кислотою* (введення гідрофобних груп).

При виборі смол слід взяти до уваги наступне:

- 1) меламінові смоли в 2-3 рази дорожчі, ніж карбамідні;
- 2) меламінові смоли затверджуються при вищих рН;
- 3) затверджені меламінові смоли більш стійкі до дії води і хімічних реагентів;
- 4) катіонні смоли після затвердження більш стійкі до дії води, ніж аніонні.

6.4.1. Застосування аміносмол в паперовій промисловості

У паперовій промисловості аміносмоли застосовують головним чином для виробництва *водостійкого паперу*, який використовується для виробництва мішків, рушників, карт, а також банкнот, етикеток і т.д. *Водостійким* вважається такий папір, який після повного насичення водою зберігає не менше 20 % від міцності в сухому стані.

Аміносмоли, які використовуються в паперовій промисловості, повинні задовільняти *наступні вимоги*: добре розчинятися у воді без випадання в осад;

мати добру адгезію до целюлози; молекули смоли повинні мати певні мінімальні розміри. Смоли із дуже низьким ступенем поліконденсації погано утримуються волокном, тому отриманий з їх використанням папір має низьку міцність у вологому стані.

Волокна целюлози в паперовій пульпі завдяки наявності на поверхні карбоксильних груп мають негативний електричний заряд, завдяки якому молекули аміносмоли, що знаходяться в розчині, притягуються до волокна і осідають на ньому. У паперовій промисловості найчастіше застосовують *модифіковані іонні карбамідні смоли* – аніонні сульфовані і катіонні різних типів.

Відмінні результати дає застосування так званих *меламінових колоїдів*. Отримання такого колоїду полягає в швидкому підкисленні розведеного водного розчину формконденсатів або меламінових смол до низького рН. Мольне співвідношення формальдегіду і меламіну коливається в досить широкому інтервалі від 2:1 до 5:1.

Кислий колоїд готують на місці виробництва паперу. Застосовують два *методи отримання кислого колоїду*: суху смолу вводять безпосередньо в підкислену воду з температурою 30–40 °С і перемішують до розчинення або розчиняють смолу у воді, нагрітій до температури кипіння, і після охолодження додають відповідну кількість концентрованої кислоти. Потім (в обох випадках) розчини розводять так, щоб кінцева концентрація смоли складала 10–12 %. Найчастіше застосовують соляну кислоту в кількості 0,6–0,8 моль на 1 моль меламіну.

Кислий розчин повинен дозрівати впродовж певного часу аж до появи в ньому блакитного туману, що свідчить про утворення колоїдних міцел, що складаються з великого числа позитивно заряджених молекул смоли. Кожна молекула смоли містить 10–20 молекул меламіну, має розміри 20–200 Å і молекулярну масу 1700–4000. Швидкість дозрівання і властивості колоїду залежать від температури, концентрації смоли і кількості доданої кислоти.

Адгезія кислого меламінового колоїду до волокна залежить від розмірів частинок колоїду і заряду цих частинок.

На сучасному виробництві аміносмоли додають безпосередньо під час отримання паперу в папероробній машині, ще до утворення паперової стрічки. Смолу вводять безперервним способом, іноді перед виходом паперової маси на сито папероробної машини. Кількість смоли, що додається, складає від 1 до 5 % від маси сухого паперу. При вмісті 15 % смоли в папері він стає крихким і слабо змочуваним. Величина рН водного середовища паперової пульпи повинна складати 4–4,5; меламінові смоли можуть використовуватися і при рН вище 6–7.

Катіонні смоли, тобто *кислий меламіновий колоїд* і *катіонні карбамідні смоли*, притягуються негативно зарядженими молекулами целюлози, тому не потрібні які-небудь добавки. Аніонні карбамідні смоли притягуються тільки у присутності солей полівалентних металів; з цією метою застосовують *галун алюмінію* або *сульфіт амонію*. *Солі алюмінію* часто додаються до паперової пульпи і при отриманні звичайного паперу.

У нормальних умовах при використанні 1–5 % смоли від маси сухої пульпи на целюлозному волокні паперу затримується 65–95 % катіонного меламінного колоїду, 30–60 % аніонної смоли і 45–70 % катіонної карбамідної смоли. Міцність у вологому стані при цьому складає 20–50 % від міцності сухого паперу.

Папір як з меламіновою, так і з карбамідною смолою зберігає водостійкість впродовж декількох років в умовах нормального використання. Меламіновий папір порівняно з карбамідним більш стійкий до гідролізу.

Внаслідок необхідності застосовувати спеціальні методи для розпушування макулатури водостійкого паперу, розроблені швидкісні способи, які дають можливість відрізнити водостійкий папір від звичайного. Ці способи засновані на визначенні азоту і формальдегіду (наприклад, при гідролізі проби шляхом кип'ятіння у присутності розбавленої карбазолсульфо кислоти; за наявності формальдегіду з'являється темно-синє забарвлення). Важче

розрізнити, якою смолою просочений папір. Найпростіший шлях - порівняти стійкість паперу до кип'ятіння в 0,25 %-вому розчині алюмінієвих галунів (рН 3–4). Водостійкий папір, облагороджений карбамідною смолою, втрачає міцність вже через декілька хвилин, а мелаїновою смолою – через 2 год.

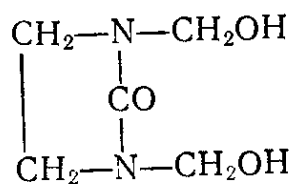
6.4.2. Застосування аміносмол в текстильній промисловості

Серйозними недоліками тканин з штучного волокна і бавовняних є їх зминання при використанні та зміна розмірів під час прання. Тільки облагородження аміносмолами дозволило в значній мірі усунути ці недоліки.

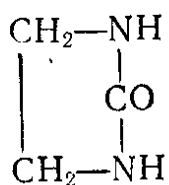
Апрети проти зминання відносяться до так званих внутрішніх апретів, що знаходяться усередині волокна, а не на його поверхні. Тому для апретів використовуються виключно форконденсати, іноді етерифіковані метанолом; у ряді випадків реакція між карбамідом або мелаїном і формальдегідом відбувається *in situ* у волокні.

Оксиметильні похідні карбаміду і мелаїну дуже нестійкі у водних розчинах. Найбільш придатним способом збільшення стабільності цих розчинів є виробництво і використання їх на місці обробки тканин. Крім того, ці сполуки можуть виготовлятися у вигляді сухого порошку, який розчиняють для отримання відповідних просочувальних ванн.

На відміну від звичайних карбамідо- і мелаїноформальдегідних смол, потрібні реакційноздатні смоли не містять груп $-NH-$, які часто є причиною пожовтіння і зниження міцності апретованих тканин в результаті реакції з хлором при вибілюванні або пранні. Найважливішою сполукою, що відноситься до цієї групи, є діоксиметилетиленкарбамід (1,3-діоксиметилімідазолідон-2).

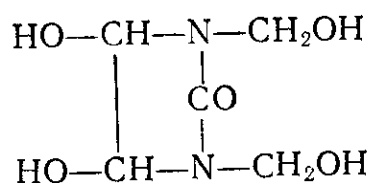


який одержують при реакції етиленкарбаміду

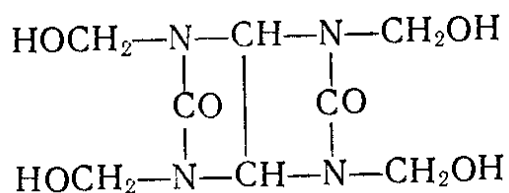


з формальдегідом.

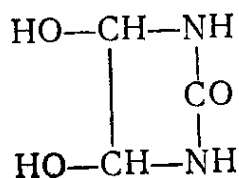
Іншими сполуками цієї групи є *діоксиметилдіоксиетиленкарбамід*



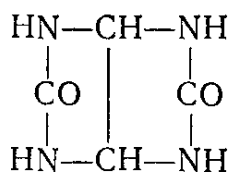
і *тетраоксиметилацетилендикарбамід*



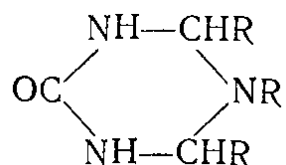
отриманий з *діоксиетиленкарбаміду*



або *ацетилендикарбаміду*

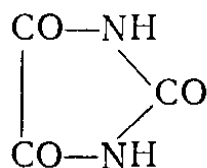


При взаємодії карбаміду з формальдегідом і аміаком або первинним аміном утворюються *триазони*:



Встановлено, що апрети проти змінання, отримані на основі цих продуктів, стійкі і до дії хлору.

Добрі результати дають сполуки, одержувані при реакції *парабанової* кислоти



з формальдегідом.

Іноді меламінові і карбамідні смоли застосовуються для виготовлення апретів разом з низькомолекулярними *діепоксидними* сполуками, такими, як *дигліцидиловий етер*, *діоксид бутадієну* і ін.

Механізм дії апретів проти зминання такий: незначна частина смоли, що є на поверхні волокна, викликає локальне склеювання, що збільшує стабільність розмірів тканини. Основне ж значення для забезпечення ефекту стійкості тканини має смола, яка знаходиться усередині волокон. Крім того, аміносмоли блокують частину гідроксильних груп целюлози, зменшуючи її змочуваність і набухання у воді. Аміноформальдегідні форконденсати не піддаються подальшій конденсації усередині волокна з утворенням зшитих полімерів, і їх дія полягає головним чином в зшиванні молекул целюлози в результаті взаємодії з ними.

Найширше як апрети проти зминання застосовуються *карбамідні форконденсати*. Найкращі результати при отриманні тканин, що не зминаються, досягаються, коли смола майже повністю проникає всередину волокна, а кількість смоли, що залишилася на поверхні волокна, мінімальна. Тому, застосовують концентровані водні розчини форконденсатів, а потім їх надлишок видаляють. Тривалість сушіння повинна бути якомога менша, оскільки воно сприяє міграції смоли на поверхню волокна.

Апретування тканин відбувається наступним чином. Тканину пропускають через нейтральний водний розчин карбамідоформальдегідного полімеру, в який додано кислий затверджувач і пластифікатори або емульгатори. Далі тканину віджимають від надлишку смоли за допомогою валиків і висушують в натягнутому стані. Смолу затверджують, нагріваючи

тканину гарячим повітрям при 135–150 °С впродовж кількох хвилин. Потім тканину старанно прополіскують і нейтралізують для видалення затверджувача і незв'язаної смоли.

Як *затверджувачі* найчастіше використовують *амонієві солі органічних або неорганічних кислот*, а також *фосфати натрію, цинкові солі неорганічних кислот і хлоровані кислотні амід*и.

Кількість нанесеної смоли коливається в межах 5–10 % від маси тканини. Стабільність розмірів досягається при додаванні 5–8 % смоли, хоча тканини, що не зминаються, отримують при вмісті смоли 10 %.

Карбамідні смоли здатні також надавати матовості віскозному волокну. Цього можна досягти *трьома способами*: осадженням на волокні нерозчинних порошкоподібних метиленкарбамідів; застосуванням високомолекулярних смол, які осідають на поверхні волокна; використанням суміші карбамідної смоли з білими пігментами, головним чином діоксиду титану.

Встановлено, що добавка до целюлозних тканин меламінових і карбамідних смол робить їх стійкими до дії мікроорганізмів.

Для отримання на тканинах малюнків, стійких до прання і стирання, використовують водні емульсії лакових аміносмол, пластифіковані алкідними смолами з добавками пігментів і емульгаторів. Відмінні результати дає застосування деяких аміносмол катіонного характеру, особливо диціандіамідних і гуанідинових, що сприяють збільшенню стійкості забарвлення.

6.4.3. Застосування аміносмол в металургії

Основні області застосування синтетичних смол в металургії – виготовлення ливарних стержнів і зв'язування піску.

Здатність карбамідних смол сполучати зерна піску зумовлена їх клеючими властивостями. Вартість смол менша від зв'язувальних, які використовувались раніше: льняної олії, воску, білків, меляси, природних смол.

Отримання ливарних стержнів при використанні карбамідних смол складається з *наступних операцій*: спочатку формувальний пісок змішують з 0,5–1 % крохмалю, потім з рідкою карбамідною смолою або з розчином порошкоподібної карбамідної смоли. Вміст сухої речовини в смолі рівний 1–1,5 % від маси піску. Смола повинна мати невеликий поверхневий натяг, і добре змочувати формувальний матеріал, а з іншого боку, ступінь її поліконденсації повинен бути по можливості високим для задовільної адгезії до матеріалу. Готова суміш піску з смолою має певну пластичність, і легко піддається формуванню.

Виготовлені в опоках за допомогою шаблонів стержні після затвердження при підвищеній температурі мають межу міцності $\sim 15 \text{ кгс/см}^2$ при розтягуванні і $\sim 26 \text{ кгс/см}^2$ при згині.

Оптимальна тривалість затвердження становить 1–2 год при 160–220 °С, що в 3–4 рази менше, ніж при затвердженні стержнів, виготовлених з використанням льняної олії.

Ще кращі результати дає суміш *фурфурилового спирту* або смоли на його основі з карбамідними смолами. В цьому випадку можна обійтися без нагрівання при використанні кислотного каталізатора, наприклад фосфорної кислоти.

Переваги застосування карбамідних і карбамідофуранових смол для *виробництва стержнів* наступні: зниження тривалості і температури затвердження в порівнянні з використанням масляних зв'язувальних; виділення невеликої кількості газів і диму в процесі лиття; відмінна проникність стержнів для газів, що утворюються при частковому розкладанні смоли; легке і швидке видалення стержня з відливки; відсутність «риб'ячої луски» на виробі; зниження енергетичних та інших витрат.

6.4.4. Застосування аміносмол в шкіряній промисловості

Дублення шкіри полягає в зшиванні молекул білка шкіри і зміні їх властивостей. Крім того, дубильні речовини діють і як наповнювачі шкіри,

складаючи 20–50 % від маси дубленої шкіри. Для дублення шкіри з допомогою аміносмола застосовують *водні розчини оксиметильних сполук*, які просочують шкіру і піддаються в ній поліконденсації під дією кислотного каталізатора.

Меламінові смоли є відмінними дубильними засобами, а карбамідні смоли не знайшли застосування в шкіряній промисловості.

Переважаю застосовують *триоксиметилмеламін*, який може використовуватися або в готовому вигляді, або утворюватися в шкірі в результаті застосування розчину меламіну у формаліні. Наявність меламіну усуває негативну дію формальдегіду на шкіру. Оскільки дублення проводять в кислому середовищі при рН 4–5, після просочення шкіри відбувається поступова конденсація смоли і зшивання. При використанні цього методу дублення одержують білі шкіри, які не темніють під дією світла, з хорошим грифом, високою стійкістю до дії води і хорошою проникністю для водяної пари.

Перед дубленням шкіру спочатку нейтралізують з метою створення оптимальних умов конденсації меламінових смол. Після просочення шкіри впродовж кількох годин розведеним розчином оксиметилмеламіну в кількості 4–8 % від маси шкіри, додають допоміжні дубильні засоби – *синтани нафталінсульфонового типу* і підкисляють розчин до рН=3–4. В цьому середовищі шкіру витримують кілька годин. Потім шкіру нейтралізують і замаслюють водною емульсією.

6.5. Пінопласти на основі аміносмола

6.5.1. Одержання пінопластів на основі карбамідних смол

Існує *декілька методів* отримання пінопластів:

1) спінювання в'язких полімерних композицій під дією газу, що виділяється при розкладанні органічних речовин (в основному порофору) при підвищеній температурі в певному середовищі;

2) введення в смолу стиснутого газу або легкокиплячих рідин. Після зняття тиску або припинення нагрівання виділяється газ і утворюється комірчаста структура пінопласту;

3) безпосереднє введення газу в низьков'язкий полімер при швидкому механічному перемішуванні. Перевагами цього методу є вилучення дорогого емульгатора, легкість проведення процесу безперервним способом і висока продуктивність апаратури. Цей метод застосовується для отримання пінопласту на основі карбамідної смоли.

Для виробництва пінопласту використовують смолу з якнайбільшою в'язкістю, що збільшує стабільність піни. Від ступеня розведення смоли залежить уявна густина пінопласту. Для зменшення крихкості готового продукту під час поліконденсації додають пластифікуючі речовини, наприклад *гліцерин, гексанатріол*. Необхідною умовою отримання стабільної піни є наявність в реакційній масі *поверхнево-активних речовин*, які зменшують поверхневий натяг.

Піноутворювачі (емульгатори) – це сполуки, які містять сильнополярні групи при вуглеводневих радикалах. Вони адсорбуються на границі вода-повітря, де відбувається гідратація полярних груп, і міцно зв'язуються з молекулами води в результаті електростатичної взаємодії. Молекулярний шар піноутворювача знаходиться на поверхні рідини, утворюючи стінки комірок піни.

Для отримання пінопласту на основі карбамідної смоли придатні тільки піноутворювачі, активні і в нейтральному, і в кислому середовищі (при рН 2–3). Як каталізатори при одержанні пінопластів зазвичай використовують *фосфорну кислоту*, іноді *сульфовані вуглеводні*.

Безперервним способом пінопласт отримують в циліндричному вертикальному бункері з мішалкою. Спочатку в циліндр подають розчин кислоти і піноутворювач та під тиском кількість повітря, необхідну для отримання заданого об'єму піни. Піна проштовхується повітрям і мішалкою вниз до випуску, де в неї вводять 40 %-вий розчин карбамідної смоли.

Відбувається швидке перемішування, причому смола рівномірно розтікається по плівці піни-носія.

Смола знаходиться в апараті впродовж 3–4 хв, рН підкисленої смоли становить 1,8–2,0. Пінопласт вивантажується в форми, де залишається на 2–3 години для остаточного затвердження. Після затвердження блоки пінопласту ставлять в сушарню, де при температурі 40–45 °С і при високій відносній вологості повітря він сушиться впродовж 3–5 діб в залежності від товщини блоків.

6.5.2. Властивості пінопластів на основі карбамідних смол

Пінопласти на основі карбамідних смол відносяться до жорстких пін. Вони мають найменшу уявну густину серед усіх пінопластів, яка досягає 4 кг/м³. Такий великий вміст повітря забезпечує чудові термічні і акустичні ізоляційні властивості матеріалу.

Коефіцієнт теплопровідність пінопласту дуже близький до коефіцієнту теплопровідності повітря, який становить 0,02 ккал/м²·год·град, особливо при низьких температурах (25-35 °С). Теплопровідність вологого пінопласту на 60 % вища, ніж сухого. Теплоємність піни дуже низька – 3,3 ккал/кг.

Капілярні канали, які є в пінопласті, зумовлюють хороші звукопоглинальні властивості. Сухий пінопласт поглинає звук краще, ніж вологий.

Механічна міцність пінопластів невелика і залежить від густини. Вони не використовуються як конструкційні матеріали, і механічна міцність пінопластів важлива лише при транспортуванні і монтажі.

Пінопласти *експлуатують* зазвичай при температурі не більше 50 °С. Пінопласти на основі карбамідних смол можуть експлуатуватися при температурах до 110 °С і витримують без явного розкладу температуру 150 °С впродовж 4–8 годин. Однак при підвищеній температурі спостерігається значна усадка пінопласту, яка зумовлюється реакціями подальшої конденсації в смолі, і негативно впливає на його ізоляційні властивості. Термічний розклад

пінопласту відбувається при температурі вище 200 °С. Низька температура не впливає на властивості пінопласту.

Пінопласт, як і карбамідна смола, не горить, при підвищеній температурі він обвуглюється. У вологому середовищі при кімнатній температурі пінопласт може поглинати до 15–30 % (мас.) води, що не погіршує його властивостей.

При кімнатній температурі впродовж трьох тижнів пінопласт стійкий до дії *наступних реагентів*: 25 %-вий розчин NH_4Cl , водні розчини NaCl і Na_2CO_3 , етанол, метанол, бензин, оцтова кислота, формалін і деякі інші. Концентровані і розведені луги і неорганічні кислоти швидко псують пінопласт.

Пінопласти на основі карбамідних смол не зазнають дії бактерій, грибків і плісняви. Вони володіють фунгіцидними властивостями завдяки виділенню незначної кількості формальдегіду.

6.5.3. Застосування пінопластів на основі карбамідних смол

Пінопласти застосовуються для термоізоляції вагонів-холодильників, автомашин-холодильників, пасажирських вагонів, літаків, суден та промислової апаратури. Блоки або крихту пінопласту поміщають між захисними поверхнями конструкції, які оберігають їх від механічних пошкоджень. Крім того, пінопласти на основі карбамідних смол застосовуються для виготовлення посуду, в якому транспортують їжу, як декоративний матеріал, для упаковки крихких виробів. Існує технологія одержання еластичного матеріалу з відкритими порами, придатного для фільтрування.

З моменту впровадження переносних апаратів для виробництва пінопластів на місці використання, можливості застосування цього матеріалу значно зросли, особливо в будівництві, гірничій промисловості. Ізоляційні властивості пінопласту в 17–20 разів більші, ніж цеглини тієї ж товщини. Його також використовують для ізоляції газопроводів, водопроводів, теплокомунікацій і т. п.

З пінопласту після промивки гарячою водою (видалення кислоти), висушування і диспергування одержують пудру, що по своїх властивостях

переважає пудру з тальку і крохмалю : насипна маса її в 12 разів менше, а активна поверхня в 20 разів більша. Ця пудра стерильна, не подразнює рани і сприяє їх швидкому загоєнню.

Пінопласти знайшли застосування і в сільському господарстві. Нанесена на ґрунт піна перешкоджає його висиханню, ерозії і гальмує розвиток бур'янів. Пінопласти на основі карбамідних смол, закопані в землю, покращувати її структуру, можуть затримувати воду, даючи можливість рослинам майже повністю (до 98 %) використовувати її.

6.6. Іонообмінники на основі аміносмол

Важливою областю застосування аміносмол є виробництво іонообмінників. Оскільки амінопласти є сполуками основного типу, вони використовуються перш за все для виробництва аніонітів. Для отримання іонообмінників необхідна нерозчинна зшита, смола, що містить активні іонні групи.

Отримання нерозчинної зшитої смоли на основі термореактивних карбамідних або меламінових смол не представляє труднощів.

6.6.1. Іонообмінники на основі меламінових аміносмол

Слабоосновні меламіноформальдегідні аніоніти отримують поліконденсацією меламіну з формальдегідом в кислому середовищі. Не дивлячись на високий вміст азоту, їх обмінна ємність щодо кислот невелика, хоча швидко зростає з підвищенням концентрації кислоти і зниженням рН середовища. Залежно від концентрації і сили кислоти ємність аніоніту може коливатися від 0,3 до 5 мг-екв/г. Такий аніоніт легко піддається гідролізу, переходячи в основну форму. Перевагою його також є висока сорбційна здатність по відношенню до барвників. Проте він недостатньо хімічно стійкий і не може експлуатуватися при підвищених температурах.

6.6.2. Іонообмінники на основі гуанідинових аміносмол

Гуанідин – сильноосновна і гідрофільна сполука – знаходить найбільш широке застосування для виробництва аніонітів. Зшивання гуанідиноформальдегідної смоли практично неможливе, тому аніоніти отримують поліконденсацією з *формальдегідом гуанідину* і *карбаміду* або *меламіну*.

При взаємодії з формальдегідом основність гуанідину зменшується, тому одержані іоніти мають середньоосновний характер. Деякі дослідники зв'язують це також з можливістю гідролізу гуанідину в карбамід з утворенням слабоосновних амінометильних груп, які можна виявити в продуктах реакції.

Існує багато методів отримання аніонітів на основі гуанідину або споріднених сполук (дигуанідин, аміногуанідин і т.д.)

Розчинну смолу шляхом підкислення переводять в нерозчинний гель. Цей гель висушують, затверджують при підвищеній температурі, подрібнюють і просіюють. Якщо затвердження смоли вести у присутності органічного розчинника і поверхнево-активних речовин, одержують гранульований іонообмінник.

Іонообмінна здатність гуанідинових аніонітів складає 5–6 мг-екв/г для гуанідинокарбамідних аніонітів. Однією з причин зниженої обмінної ємкості є великий ступінь зшивання макромолекул полімеру. В результаті дуже великої щільності просторової сітки дифузія гідратованих іонів всередину іоніту утруднена, і частина активних груп, присутніх в макромолекулі, не бере участі в реакції обміну. Іншою причиною зниження обмінної ємкості може бути втрата основних властивостей іоноактивних груп після їх конденсації.

Гуанідін можна конденсувати з *ацетоном* і *формаліном* в лужному середовищі. Для отримання іонообмінників можуть застосовуватися також *ціанамід* і *диціанамід*. Основні властивості деяких аміносмол можна покращити, діючи на них *галоген-* або *сульфоалкільними сполуками* в лужному середовищі.

Карбамідні смоли, модифіковані солями лужних металів сульфонових кислот, після затвердження можуть застосовуватися як катіоніти.

6.6.3. Застосування іонообмінників на основі аміносмола

Меламінові і гуанідинові іоніти можуть застосовуватися для нейтралізації розчинів, абсорбції барвників в цукровій промисловості, для поглинання домішок, що знаходяться в бензині (наприклад, нафтената міді), для очищення гідролізату ксилози.

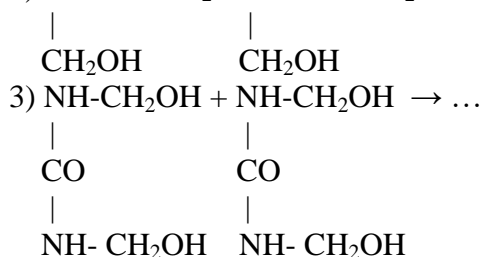
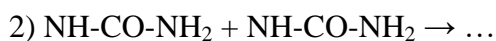
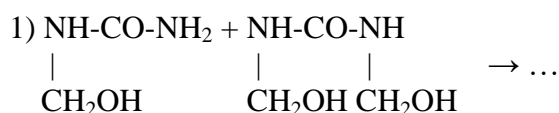
Описано застосування гуанідинового аніоніту в аналітичній хімії. При цьому встановлено, що іон MnO_4^- відновлюється на цьому аніоніті, а іон CrO_4^{2-} може бути адсорбований і вимитий 2 %-ним розчином гідроксиду натрію. *Карбамідогуанідиновий аніоніт застосовується для очищення води, екстракції благородних металів, наприклад золота, з розчинів і т.д.*

Питання для самоконтролю з курсу “Амінопласти”

1. Умови одержання та перетворення метилольних похідних карбаміду різного ступеня заміщення.
2. Вплив мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду на властивості продуктів синтезу карбамідоформальдегідних смол.
3. Механізм затвердження та просторово-зшита будова карбамідоформальдегідної смоли.
4. Переваги карбамідоформальдегідних смол перед іншими амінопластами.

5. Одержання, властивості та застосування меламіну.
6. Утворення та властивості метилольних похідних меламіну.
7. Основні хімічні зв'язки в продуктах синтезу меламіноформальдегідних смол. Будова бутильованої меламіноформальдегідної смоли.
8. Реагенти для модифікації меламіноформальдегідних смол. Фактори впливу на вид модифікованої смоли.
9. Хімізм одержання модифікованої етанолом карбамідоформальдегідної смоли.
10. Причини крихкості аміносмол і способи її зменшення.
11. Способи пластифікації аміносмол.
12. Особливості взаємодії формальдегіду з карбамідом в кислому середовищі.
13. Застосування аміносмол в паперовій і текстильній промисловості.
14. Властивості і застосування пінопластів на основі карбамідних смол.
15. Хімізм основних стадій синтезу карбамідоформальдегідних смол.
16. Одержання, властивості та застосування карбаміду.
17. Основні вимоги до властивостей карбамідоформальдегідних смол.
18. Застосування карбамідоформальдегідних смол в металургії.
19. Одержання і властивості пресматеріалів на основі аміносмол.
20. Одержання, властивості і використання формальдегіду. Вплив на людський організм.
21. Поняття вільного і залишкового формальдегіду в карбамідоформальдегідних смолах.
22. Методи зниження негативного впливу формальдегіду у виробках з КФС.
23. Основні стадії виробництва конденсаційних виробів. Хімізм.
24. Зв'язок швидкості реакцій формальдегіду і карбаміду з температурою та рН.
25. Типи затверджувачів для карбамідоформальдегідних смол.
26. Недоліки карбамідоформальдегідних смол і виробів з них.

27. Функціональність карбаміду (число активних воднів в молекулі).
 Ступінь заміщення карбаміду. Властивості і стабільність метилольних похідних.
28. Суть і хімізм визначення метилольних груп в карбамідоформальдегідних смолах.
29. Типи функціональних груп і зв'язків в продуктах синтезу карбамідоформальдегідних смол.
30. Визначення залишкового формальдегіду в КФС і виробках на їх основі.
31. Суть і хімізм йодометричного визначення формальдегіду в затверджених карбамідоформальдегідних смолах.
32. Способи запобігання виділенню залишкового формальдегіду з виробів на основі КФС.
33. Технологія одержання і властивості карбаміду. Вимоги до карбаміду як сировини для синтезу карбамідоформальдегідних смол.
34. Способи стабілізації аміносмол.
35. Продовжіть механізм метилолування карбаміду:
- $$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow 1$$
- монометилolkарбамід
- $$1 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow 2$$
- диметилolkарбамід
- $$2 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow 3$$
- триметилolkарбамід
- $$3 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow 4$$
- тетраметилolkарбамід
37. Одержання і властивості шаруватих пластиків на основі аміносмол.
38. Умови зшивання карбамідоформальдегідних смол та структура затверджених смол.
39. Вільні кислоти як каталізатори затвердження амінопластів.
40. Продовжіть реакції конденсації метилolkарбамідів:



41. Будова, способи одержання та властивості тіокарбаміду.

42. Найважливіші для отримання карбамідоформальдегідних смол типи реакції конденсації.

43. Вимоги до затверджувачів амінопластів.

44. Наведіть реакції затвердження суміші моно- і диметилкарбамідів при $t=100-140^\circ\text{C}$

45. Одержання, структура та властивості диціандіаміду. Використання для синтезу амінопластів.

46. Латентні кислотні затверджувачі амінопластів.

47. Наведіть реакції конденсації метилолмеламінів:



48. Основні методи одержання меламіну. Його структура і властивості.

49. Реакція утворення метиленових зв'язків для одержання карбамідоформальдегідних смол. Оптимальні умови (рН і температура реакційного середовища, мольне співвідношення реагентів, тривалість конденсації) для її проходження.

50. Причини крихкості аміносмол і способи її зменшення.

51. Продовжіть механізм кислотного каталізу утворення монометилолкарбаміду:



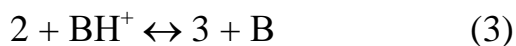
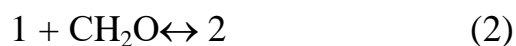
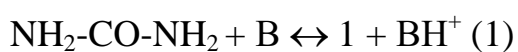


52. Продукти гідролізу і дезамінування меламіну як сировина для синтезу карбамідоформальдегідних смол.

53. Одержання і властивості лакових аміносмол.

54. Одержання і властивості пінопластів на основі аміносмол.

55. Продовжіть механізм основного каталізу реакції приєднання формальдегіду до карбаміду:



56. Іонообмінники на основі аміносмол.

57. Пластифікація лаків на основі аміносмол. Використання алкідних смол.

58. Сировина для одержання шаруватих пластиків.

59. Одержання і затвердження карбамідних клеїв.

60. Безформальдегідні полімери на основі амідів.

Літературні джерела

1. Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты. – М.: Химия, 1972. – 344с.
2. Технология пластических масс / Коршак В.В., Кутепов Д.Ф., Цейтлинг Г.М. и др. / Под.ред. В.В.Коршака. – М.: Химия, 1985. – 560с.
3. Голдинг Б. Химия и технология полимерных материалов. Пер. с англ. / Под.ред. Н.Т. Романченко. – М.: Изд.иностр. лит., 1963. – 667с.
4. Bachmann A., Bertz T. Aminoplaste.– Leipzig, 1970. – 232p.
5. Vale C.P, Taylor W.R. Aminoplastics. – London, Plastics Institute, 1964. – 144p.
6. Петров Г.С., Рутковский Б.Н., Лосев И.П. Технология синтетических смол и пластических масс.– М.–Л.: Госхимиздат, 1946. – 194с.
7. Спиридонова Н. В., Финкельштейн А. И. Химия гетероциклических соединений. – АН Литовск. ССР, 1966. – 403с.
8. Нейланд О. Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 751с.
9. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. – Л.: Химия, 1972. – С.10–35.
10. Коршак В. В., Виноградова С. В. Нерівноважна поліконденсація. – М.: Наука, 1972. – 442с.
11. Braun D., Peter G. Methoden zur Verfolgung der Harnstoff-Formaldehyd-Harz-Synthese // Kunststoffe. – 1982. – Bd.72. – № 12. – S.785–790.
12. Kadowaki H. New compounds of urea-formaldehyde condensation products // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1956. – V.11. – № 3. – P.248–261.
13. Zigeuner G., Fitz H. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-formaldehyd-kondensation: Uber butylierte Harnstoff-formaldehyd-kondensate // Monatsch. Chem. – 1959. – Bd.20. – № 2. – S.211–221.
14. Физер Л., Физер М. Органическая химия. – М.: Химия, 1966. – 680с.
15. Гауптман З., Грефе Ю. Органическая химия. – М.: Химия, 1979. – 832с.

- 16.Слоним И. Я., Алексеева С. Г. Изучение равновесий в системе карбамід – формальдегид методом ЯМР // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 1978. – Т. 20, –№6. – С.1418–1426.
- 17.Темкина Р.З. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1971. – 286с.
- 18.Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1987. – С.110–125.
- 19.Задорожная Н.В., Тисленко С.Г., Глазков С.С., Колешня А.Д. Снижение токсичности модифицированных карбамидоформальдегидных смол // Труды научно-практического семинара “Состояние и перспективы развития производства древесных плит”, Балабаново, 15–16 марта 2000 г. – Балабаново: МУП Обнинская типография” – 2000. – С. 25.
- 20.Пшеницына В. П. Отверждение карбамидоформальдегидных олигомеров // Пласт. массы. – 1987. – №7. – С. 20–21.
- 21.Семенюк Я., Садоловска М. Способы получения аминопластов с пониженным содержанием формальдегида //Chemik. – 1990, 43. – №1. – С.14–16.
- 22.Федорченко С. В. Синтез і модифікація карбамідоформальдегідних смол на основі форконденсату // Реф. дис. к. т. н. – Львів, 2005.
- 23.Хабер М.В., Курта С.А., Федорченко С.В. Синтез карбамідоформальдегідних смол на основі форконденсату // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 6 (47). – С.40–44.
- 24.Курта С.А., Федорченко С.В., Хабер М.В. Модифікація карбамідоформальдегідних смол на стадії поліконденсації // Питання хімії та хімічної технології. – 2002. – № 3. – С.77–80.
- 25.Федорченко С.В., Курта С.А., Хабер М.В. Дослідження процесу утилізації відходів виробництва карбамідоформальдегідних смол // Питання хімії та хімічної технології. – 2002. – № 6. – С.179–183.

26.Федорченко С.В., Курта С.А., Хабер М.В. Вивчення особливостей одержання карбамідоформальдегідних смол на основі форконденсату // Питання хімії та хімічної технології. – 2003 . – № 6. – С.106–111.

27.S.A.Kurta, S.Fedorchenko, M.V.Chaber. Investigation of the stability of the modified urea-formaldehyde resin // Polimery. – T.XLIX, 2004. – № 1. – P.49-51.

УДК 678.652

В 52

Хома М. І.
Федорченко С. В.

Карбамідо- і
меламіноформальдегідні
олігомери
Навчальний посібник

В авторській редакції

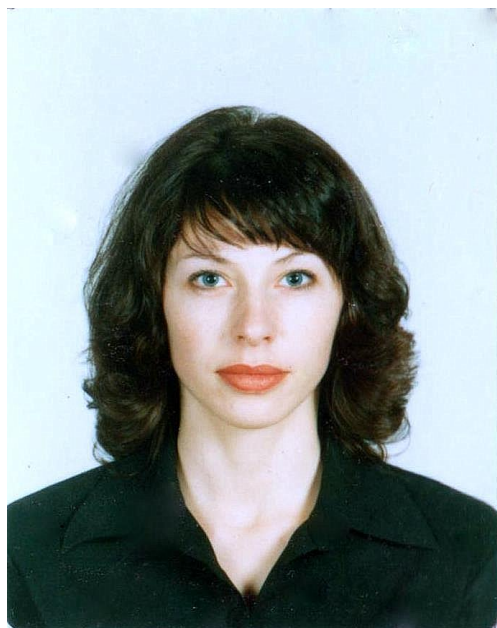
Підп. до друку 30.05.2008 р.
Формат 60x84/₁₆. Папір офсетний.
Гарнітура “Times New Roman”. Ум. друк. арк. 25,0.
Тираж 500 прим. Зам. 66.

Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника.
76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1.
Тел. 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua
*Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
від 12.12.2006. Серія ДК 2718*

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ



ХОМА Михайло Іванович – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, академік АТН України, лауреат державної премії України в галузі науки і техніки за 1992 рік, заслужений винахідник і раціоналізатор. Галузь наукових досліджень – розробка безперервного процесу одержання алкілорганокремнеземів. Автор 175 наукових публікацій, серед них 133 авторські свідоцтва і патенти на винаходи, два підручники для вищих навчальних закладів України.



ФЕДОЧЕНКО Софія Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Основні наукові інтереси пов'язані з технологією одержання карбамідо-формальдегідних смол та композиційних матеріалів на їх основі, технологією очистки стічних вод. Автор двадцяти п'яти наукових праць, патентів і навчальних посібників.