

С. В. Федорченко

СИНТЕЗ НИЗЬКОТОКСИЧНИХ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

У статті розглянуто вплив аміно- і гідроксилвмісних модифікаторів в умовах проведення реакції доконденсації та різних каталітичних систем реакції конденсації на зменшення токсичності карбамідоформальдегідних смол (КФС)

Ключові слова: низькотоксичні карбамідні смоли, доконденсація, аеросил, меламін, етиленгліколь

1. Вступ

Промисловий випуск карбамідоформальдегідних смол (КФС) в Україні щороку збільшується, що зумовлено зростаючими потребами деревообробної, меблевої, паперової, будівельної та інших галузей промисловості. Для випуску конкурентоспроможних виробів деревообробна промисловість України потребує якісних карбамідоформальдегідних смол із низьким вмістом вільного формальдегіду. Проблема одержання таких карбамідоформальдегідних смол на українських виробництвах є надзвичайно актуальною.

2. Постановка проблеми

Перспективним напрямком для покращення характеристик смоли залишається синтез КФС із доконденсацією з допомогою модифікуючих агентів, що значно економічніше і технологічніше інших методів для виробництва високоякісних деревинних плит. У роботі запропоновано спосіб ефективного зниження токсичності КФС шляхом використання для доконденсації модифікуючих агентів одночасно з карбамідом, а також випробування нових каталітичних систем для створення відповідного реакційного середовища.

3. Основна частина

3.1. Аналіз літературних джерел по темі дослідження

Науково-дослідні роботи зі зниження емісії формальдегіду велися з самого початку промислового виробництва КФС і деревинних плит у наступних напрямках: оптимізація технологічних параметрів синтезу смол; використання модифікуючих агентів, хімічних добавок, що зв'язують формальдегід у процесі синтезу смол, пресування деревинних плит і експлуатації готових виробів; використання в якості зв'язувального компоненту менш токсичних речовин. Однак, виробники деревинних матеріалів продовжують орієнтуватися на використання КФС, оскільки компоненти для синтезу цих смол

найдешевші, і їх використання у технологічних процесах добре налагоджене.

На першому етапі досліджень розглядався вплив різних каталітичних систем на процес доконденсації КФС, вміст вільного формальдегіду та інші показники готового продукту [1]. У лабораторних умовах під час доконденсації смоли випробувались такі каталітичні системи:

H_3PO_4 (масова частка основної речовини $\omega=1,5-2\%$) – NaOH ($\omega=5\%$)

CH_3COOH ($\omega=66\%$) – NaOH ($\omega=5\%$)

CH_3COOH ($\omega=66\%$) – MEA (моноетаноламін) ($\omega=98,7\%$)

Для доконденсації відбирали проби форконденсату – напівпродукту, технологічного розчину моно- і диметилполіоксидних карбаміду та розчиненого у воді формальдегіду. На установці, що відтворює стадію поліконденсації промислового процесу одержання смол, проводили синтези із додержанням всіх умов ведення процесу у відповідності з технологічним регламентом цеху [2].

На наступному етапі досліджень з покращення властивостей смол вивчався вплив доконденсації меламіном і етиленгліколем на зменшення вільного і залишкового формальдегіду в карбамідоформальдегідній смолі [3]. Після досягнення відповідної в'язкості смолу охолоджували до температури 353 К і додавали поетапно карбамід для встановлення мольного співвідношення вільного формальдегіду і карбаміду $\text{Ф:К}=1:0,5$. Далі додавали меламін у розрахунку 0,5–0,75 % від кількості карбаміду, потрібного для доконденсації. Етиленгліколь додавали у мольному співвідношенні формальдегіду до етиленгліколю 1:0,3-1. Доконденсацію смоли проводили при тій ж температурі, що й з карбамідом – 361-365 К – впродовж 40–60 хв [4]. У подальшому процес доконденсації смоли з меламіном допрацьовувався [5]. Температуру реакції доконденсації з карбамідом підтримували в межах 361-365 К, а з меламіном – в межах 349-353 К. На стадії доконденсації смоли з карбамідом витримували мольне співвідношення $\text{Ф:К}=1:0,5$, карбамід подавали одностадійно. Час доконденсації складав 2-4 години. Доконденсацію смоли з меламіном проводили при мольному

співвідношенні формальдегіду і меламіну Ф:Мел.=3:1, 4:1, 5:1, 6:1. Час доконденсації становив в основному 60 хв, рН реакційного середовища 7-7,2.

Зважаючи на отримані результати продовжувалось дослідження безперервного процесу синтезу карбамідоформальдегідних смол для покращення їх властивостей, зокрема, зменшення вмісту вільного і залишкового формальдегіду. Вивчалось використання аеросилу – діоксиду кремнію – в якості регулятора рН разом з поетапним внесенням в нестабілізовану реакційнодатну смолу карбаміду для до конденсації. Поступовим внесенням карбаміду для доконденсації в смолу досягається вищий ступінь взаємодії формальдегіду з карбамідом, утворюються метилолкарбаміди, які солюбілізуються молекулами смоли і стабілізують смолу водневими зв'язками. Аеросил вибрано в якості регулятора рН тому, що завдяки своїм ультрадисперсним розмірам частинок ($d=0,1-0,09$ мкм), які рівномірно розподіляються в смолі, і кислотній реакції поверхневих груп $-SiOH$ на розвиненій питомій поверхні (175 ± 25 м²/г), він забезпечує м'яке зниження рН у всьому об'ємі реакційної суміші без місцевих перенасичень. Водна дисперсія аеросилу має рН= 3,6-4,3, тому при додаванні певної кількості аеросилу в реакційну суміш можна досягнути зниження її рН до 6,5-6,8. При одночасному додаванні аеросилу і карбаміду в реакційній суміші проходить доконденсація з утворенням метиленових зв'язків.

3.2. Результати досліджень

В результаті проведених досліджень зменшено вміст вільного формальдегіду в КФС і залишкового формальдегіду в деревинностружкових плитах (ДСП) введенням на стадії доконденсації смоли таких добавок як меламін і етиленгліколь. Застосовуючи для доконденсації разом з карбамідом невеликі кількості меламіну можна одержати низькотоксичні карбамідоформальдегідні смоли з вмістом вільного формальдегіду за масою 0,08-0,1 % для виготовлення деревинностружкових плит класу Е1 з емісією вільного формальдегіду до 10 мг на 100 г плити. Найоптимальнішим співвідношенням формальдегіду і меламіну є мольне співвідношення Ф:М=3:1. При мольному співвідношенні вільний формальдегід:етиленгліколь=1:1 теж можна досягти зниження вмісту вільного формальдегіду від 0,15% до 0,03% за масою, проте на основі такої смоли одержуються ДСП з емісією формальдегіду, допустимою тільки для виготовлення плит класу Е2. Виявлено, що зміна каталітичних систем суттєво не впливає на зменшення вільного формальдегіду в готових КФС. Найкращу життєздатність проявляють смоли, одержані при застосуванні каталітичної системи $H_2SO_4 - NaOH$.

Встановлено вплив на фізико-хімічні характеристики карбамідоформальдегідної смоли двоетапного внесення аеросилу марки А-175 як регулятора рН реакційного середовища на стадії лужної

доконденсації. Внесення на I етапі 25 % розрахованої кількості карбаміду для доконденсації разом з 0,5 % за масою аеросилу дозволяє отримати якісну карбамідоформальдегідну смолу із низьким вмістом вільного (0,15 % мас.) та залишкового (5,4 мг на 100 г плити) формальдегіду, придатну для виготовлення екологічно чистих деревинностружкових плит класу Е1.

Література

1. Курта, С.А. Дослідження технологічного процесу одержання карбамідоформальдегідних смол [Текст] / С.А. Курта, М.В. Хабер, С.В. Федорченко // Вісник Прикарпатського університету. Хімія. – 2002. – Випуск 1. – С. 57-61.
2. Постійний технологічний регламент цеху з виробництва КФС ЗАГ „Завод карбамідних смол” [Текст]. – Введ. 31.12.2001. – Калуш, 2001. – 130 с.
3. Курта, С.А. Модифікація карбамідоформальдегідних смол на стадії поліконденсації [Текст] / С.А. Курта, С.В. Федорченко, М.В. Хабер // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С.77-80.
4. Kurta, S.A. Investigation of the stability of the modified urea-formaldehyde resin [Text] / S.A. Kurta, S.V. Fedorchenko, M.V. Chaber // Polimery. – T.XLIX, 2004. – № 1. – P.49-51.
5. Федорченко, С.В. Синтез малотоксичних карбамідоформальдегідних смол з використанням доконденсації [Текст] / С.В. Федорченко, С.А. Курта. // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія „Хімія”. – 2011. – Вип. XIII. – С. 134-1411.

СИНТЕЗ МАЛОТОКСИЧНЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

С. В. Федорченко

В статье рассматривается влияние amino- и гидроксилсодержащих модификаторов и разных каталитических систем на уменьшение токсичности карбамидоформальдегидных смол (КФС) в условиях проведения реакции доконденсации

Ключевые слова: малотоксичные карбамидные смолы, доконденсация, аэросил, меламин, этиленгликоль

София Владимировна Федорченко, преподаватель кафедры органической и аналитической химии Прикарпатского национального университета имени В. Стефаника, тел. (050) 53-665-99, e-mail: fedsof@list.ru

SYNTHESIS OF LOW TOXIC UREA-FORMALDEHYDE RESINS

S. Fedorchenko

The article it was considered influence of amino- and hydroxyl-containing modifiers and various catalytic systems on the reduction the toxicity of urea-formaldehyde resins in conditions in carrying out of reaction of additional condensation

Keywords: low toxic urea-formaldehyde resins, additional condensation, silica, melamine, ethylene glycol

Sophiya Fedorchenko, lecturer of department of department of organic and analytical chemistry, Vasyli Stefanyk' precarpathian national university, tel. (050) 53-665-99, e-mail: fedsof@list.ru