

Лекція 1.

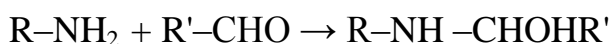
Тема. Вступ в хімію амінопластів – поліконденсаційних реактопластів.

Мета. Ознайомлення з одним із найпоширеніших видів поліконденсаційних термореактивних пластмас – амінопластами – аміноальдегідними олігомерами: обсяги виробництва, виробники, галузі застосування. Розгляд поняття “олігомери”.

Вступ.

Всі смоли, які є продуктами реакції сполук, що містять аміногрупи $R-NH_2$, з альдегідами $R'-CHO$, і пластмаси, що отримують на їх основі, називають **амінопластами**. Цю назву запропонував в 1927 році О. Манфред і Д. Обріст для продуктів конденсації карбаміду і тіокарбаміду з альдегідами за аналогією з прийнятою раніше назвою “фенопласти” для матеріалів на основі фенолоформальдегідних смол.

Продуктами першої стадії цієї реакції є оксиметильні сполуки:



де R' – Гідроген або алкіл.

Міжмолекулярні зв'язки в смолах утворюються з допомогою альдегіда, який з'єднує дві амінні або імінні групи. У випадку формальдегіду – це так звані метиленові містки $NH-CH_2-NH$ або диметиленетерні містки $NH-CH_2OCH_2-NH$.

Амінопласти є поліконденсаційними термореактивними пластмасами.

Пластмаси – це лінійні або розгалужені полімери або олігомери, які під час переробки перебувають у в'язкотекучому або високоеластичному стані, а під час експлуатації – у склоподібному або кристалічному.

Якщо під час нагрівання полімер набуває сітчастої будови (твердне), то зворотний перехід у в'язкотекучий стан неможливий. Такі пластмаси називаються **термореактивними**.

Термореактопласти зі зміною температури практично не змінюють агрегатного стану, а при високих температурах піролізують з виділенням

газоподібних продуктів розкладання. Характерні властивості терморектопластів – висока твердість, жорсткість, крихкість, нездатність плавитися, незначна розчинність в органічних розчинниках.

План.

1. Коротка історична довідка, сучасний стан та перспективи розвитку виробництва і споживання амінопластів.

2. Загальна характеристика амінопластів.

3. Поняття про олігомери.

1. Коротка історична довідка, сучасний стан та перспективи розвитку виробництва і споживання амінопластів.

У 1884 р. німецький вчений Хьолцер К. вперше дослідив реакцію карбаміду (сечовини) з формальдегідом і виділив метиленкарбамід. Незадовго після цього Генрі А. опублікував працю про оксиметильні сполуки карбаміду, що утворюються при взаємодії формальдегіду з карбамідом. У 1896 р. Гольдшміт К. оприлюднив результати досліджень реакції карбаміду з формальдегідом при різних мольних співвідношеннях.

Промислове виробництво амінопластів розпочалось в 1920 році на основі патентів, отриманих празьким хіміком Джоном Г. у 1918 р. Однак в цих патентах не передбачалась необхідність чіткого регулювання кислотності реакційного середовища. Вплив рН, мольного співвідношення реагентів і добавок наповнювача вивчив в 1920-1924 рр. Поллак Ф.

Перші промислові дослідження полягали головним чином в отриманні литих карбамідоформальдегідних смол – органічного скла. Перші прес-матеріали на основі карбамідних смол з'явилися на ринках Англії і США у 1938 р. У Німеччині з моменту запуску виробництва на заводах "BASF" в 1931 р. почалось отримання клеїв на основі карбамідних смол, які широко використовуються в деревообробній промисловості.

В 1935 році можливість отримання дешевого меламіну забезпечила розвиток промислового виробництва матеріалів на основі меламіноформальдегідних смол (МФС).

Поліконденсаційні полімери були першими промисловими високомолекулярними сполуками. Згодом, з освоєнням полімеризаційних методів одержання полімерів, вони вийшли на перше місце. Однак промисловість виробництва поліконденсаційних полімерів продовжувала успішно розвиватися, про що можна свідчити за тим фактом, що за об'ємом 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 аміносмоли. Зокрема, в деревообробній промисловості, яка є найважливішою областю застосування аміносмол, використовується приблизно 85 % карбамідоформальдегідних смол, і тільки 15 % – фенолоформальдегідних. У 2014 році в США, Канаді, Мексиці, Західній Європі, Японії і інших країнах Азії було вироблено і спожито близько 11 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 аміносмол виробляють карбамідоформальдегідних, меламіноформальдегідних смол та карбамідо-меламіноформальдегідних смол, які є їх сумішшю або співполімером. Основними виробниками аміносмол є США, Японія, Німеччина і Росія.

Відомими європейськими виробниками якісних карбамідоформальдегідних смол є компанії „Bison” (Німеччина), „Chimar Hellas S.A.” і „Sapremus” (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”, підприємства в Северодонецьку, Новгороді, „Карпатсмоли” в Калуші.

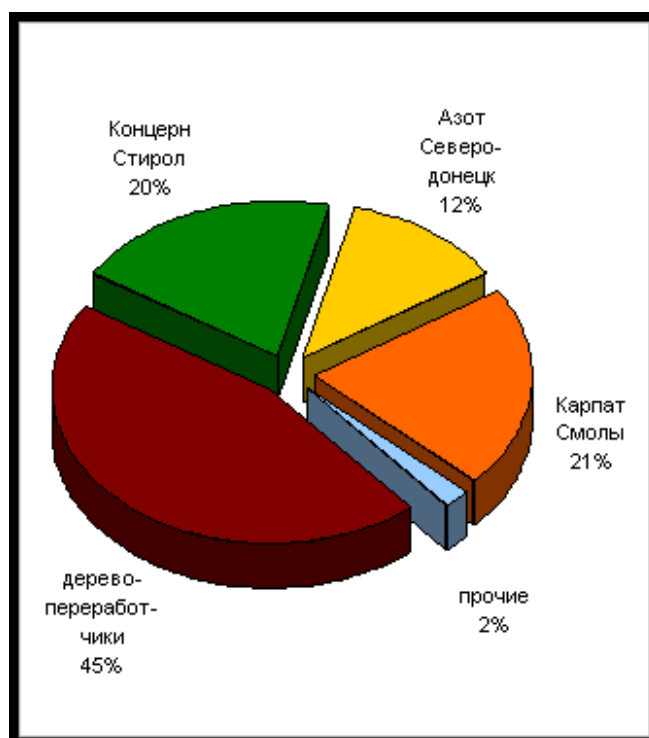


Рис. 1. Основні виробники КФО в Україні

ТОВ «Карпатсмоли» є одним з найбільших виробників карбамідоформальдегідних смол типів E-1, ½ E-1 і E-0 та меламінових смол UMF, MUF, MF в Україні. Це єдине підприємство з виробництва низькотоксичних смол. Основний профіль підприємства – виробництво карбамідоформальдегідних смол, карбамідо-формальдегідного концентрату та формаліну. Виробничі потужності підприємства сьогодні складають біля 100 тис. тон в рік, 25 тис. тон з яких карбамідо – формальдегідний концентрат та формалін, решта – карбамідо-формальдегідні та меламінові смоли різноманітного призначення. Меламінокарбамідоформальдегідна смола цього виробництва визнана фіналістом всеукраїнського конкурсу «100 кращих товарів України» в номінації «Продукція виробничо-технічного призначення». Завод побудований на території промислової площадки в м. Калуш, Івано-Франківської області протягом 2005-2007 рр. Введений в експлуатацію в березні 2007 року. Придбані у відомої європейської інноваційної фірми «Chimar Hellas» новітні технології, наявність власної установки з виробництва карбамідо-формальдегідного концентрату та формаліну від відомої

європейської фірми «ALDER» дало змогу налагодити випуск низькотоксичних смол та розпочати співпрацю з українськими та європейськими споживачами продукції: Тзов «Кроно-Україна», ПрАТ «Коростенський завод МДФ», ІКЕА, Egger та іншими фірмами. На підприємстві працює близько 80 працівників.

2. Загальна характеристика амінопластів.

Завдяки низькій вартості, багатій сировинній базі та виключно цінним технологічним і фізико-хімічним властивостям карбамідо- та меламіноформальдегідні смоли отримали широке і різноманітне застосування в сучасній техніці і побуті.

Смоли і матеріали на основі аміносмол використовують для отримання твердих, жорстких виробів, стійких до дії високих температур і води, безколірних, прозорих, без запаху і без змін на світлі.

Основними технологічними **перевагами** карбамідоформальдегідних смол є висока адгезійна здатність, велика швидкість затверднення при кімнатній температурі у присутності кислотних каталізаторів мінерального і органічного походження, низька в'язкість при високій концентрації і температурі, хороша сумісність з мінеральними наповнювачами і водорозчинними модифікаторами, стабільність при зберіганні, що забезпечує можливість регулювання в'язкості, розчинність у воді в стані початкових олігомерів, безбарвність, світлостійкість, твердість, високий дуговий опір.

Вироби на основі меламіно-формальдегідних олігомерів володіють вищою водо- і теплостійкістю (температура експлуатації до 150° С), кращими діелектричними властивостями, зокрема дугостійкістю, здатністю витримувати кип'ятіння у воді, підвищеною механічною міцністю в порівнянні з виробами з карбамідоформальдегідних олігомерів завдяки великій кількості поперечних зшивок у молекулі полімеру, є активнішими в процесах структурування, але більш дорогі.

Найбільше амінопласти використовуються в деревообробній промисловості як клеї для випуску деревостружкових плит різного

призначення: ДСП, ДВП, МДФ, ХДФ, OSB, фанери та інших продуктів меблевої галузі. Тому попит на КФС залежить в основному від продуктивності деревообробної і будівельної промисловості. Частка клеїв, що одержуються на основі аміносмол, в найрозвиненіших промислових країнах складає більше 60 % від загального виробництва синтетичних клеїв, і виявляє тенденцію до зростання.

Амінопласти знаходять широке застосування як композиційні матеріали, зокрема, прес-матеріали, шаруваті пластики, пінопласти, лаки, в електротехнічній галузі, машинобудуванні, будівництві, у виробництві будівельних та утеплювальних матеріалів, а також у паперовій, текстильній та інших галузях промисловості.

Виробництво **прес-матеріалів** – це одна із сфер широкого застосування амінопластів; вони використовуються в електротехнічній і машинобудівній промисловості, а також для виготовлення виробів побутового призначення: дрібної галантереї, канцтоварів, предметів домашнього вжитку.

Шаруваті пластики на основі аміносмол отримують пресуванням паперу і тканин, просякнутих аміноолігомерами. Використовуються в основному модифіковані меламіноформальдегідні смоли, і для спеціальних цілей – змішані меламінокарбамідні, бензогуанамінові, феноломеламінові і анілінофенольні смоли. Декоративні шаруваті пластики не є конструкційним матеріалом, широко використовуються як декоративні матеріали для облицювання меблів, оздоблення стін громадських будівель, літаків, метро, залізничних вагонів і кают теплоходів.

Лаковим покриттям на основі КФО та МФО притаманна низка позитивних властивостей, і тому їх використовують в багатьох галузях промисловості, успішно замінюючи вживані дотепер класичні лаки і фарби (масляні, нітро- і навіть склоемалі). Области застосування лаків – покриття кабелів і дроту еластичною ізоляційною емаллю, захист поверхні оптичного скла, покриття машин і механізмів, побутової апаратури. Доцільно

застосовувати меламіноформальдегідні лаки для захисних покриттів жерсті, що знаходиться під водою.

Карбамідні пінопласти застосовуються для тепло- і звукоізоляції зовнішніх та внутрішніх стін будівель, виконаних з цегли, бетону або дерева, а також для теплоізоляції покрівель старих будівель, кабельних каналів, стін сходових кліток, повітроводів, сміттєпроводів, шахт, труб центрального водяного опалення, трубопроводів та при будівництві промислових будівель і споруд. Карбамідні пінопласти застосовуються для зменшення виробничого шуму шляхом влаштування з них ковпаків на устаткування, пристрої звукопоглинальних стель, тирів і т.п. Велика кількість цих пінопластів використовується для теплоізоляції вагонів, контейнерів, ємностей для зберігання рідких газів.

Карбамідоформальдегідні смоли використовуються також в багатьох **інших галузях промисловості**: в паперовій промисловості – для виробництва водостійкого паперу, в текстильній – як невеликі добавки для облагороджування текстильних виробів (проти змінання тканин з різних типів волокон, для надання матовості волокну), в металургії – як зв'язуюче для піска і при виробництві ливарних форм і стрижнів, для виробництва імпрегнуючих засобів (засоби для просочення мінеральних матеріалів, що забезпечує їх захист від води, жиру, олів та агресивних речовин).

Поліметиленкарбамідний порошок після висушування використовують як азотне штучне добриво з повільним засвоюванням. Поліметиленкарбаміди знаходять широке застосування як наповнювачі паперу, полімерних матеріалів, лакофарбових композицій, а також як сорбенти для очищення стічних вод пігментів, барвників, масел, нафти, різних органічних речовин.

3. Поняття про олігомери.

Природні смоли відомі людству з часів його виникнення. Майже всі вони – продукти рослинного походження, що містяться у рідинах (бальзамах), які виділяються на поверхні кори дерев під час її поранення. До них, наприклад,

належать соснова живиця, з якої одержують каніфоль. Впродовж століть природні смоли були єдиними плівкоутворювальними матеріалами: з них, насамперед, виробляли лаки. Натомість вже понад сто років широко використовують штучні або синтетичні смоли, які практично витіснили природні смоли у виробництві лакофарбових матеріалів. Смоли – не індивідуальні сполуки, і саме для них як суміші **олігомергомологів** у другій половині 40-х років минулого століття почали застосовувати назву **олігомери**, хоча і досі ми кажемо: "карбамідоформальдегідні смоли", "епоксидні смоли" тощо.

Гомолог – член послідовності сполук з однаковими функціональними групами і однотипним будовою, що відрізняються на постійну структурну одиницю, в даному випадку на мономерну ланку.

У 1951 році, наприклад, виданий один з перших у СРСР підручник з полімерної хімії під назвою "Химия искусственных смол" (автори – І.П. Лосев та Г.С. Петров). За сучасною термінологією він мав би мати назву "Химия синтетических олигомеров".

Формально у низці мономер – олігомери – полімер олігомери починаються вже з димеру. Але у полімерній хімії так не вважають. Так з чого ж починаються олігомери?

На це питання вперше дав відповідь Альфред Анісимович Берлін – видатний учений-полімерник з Інституту хімічної фізики (м. Москва).

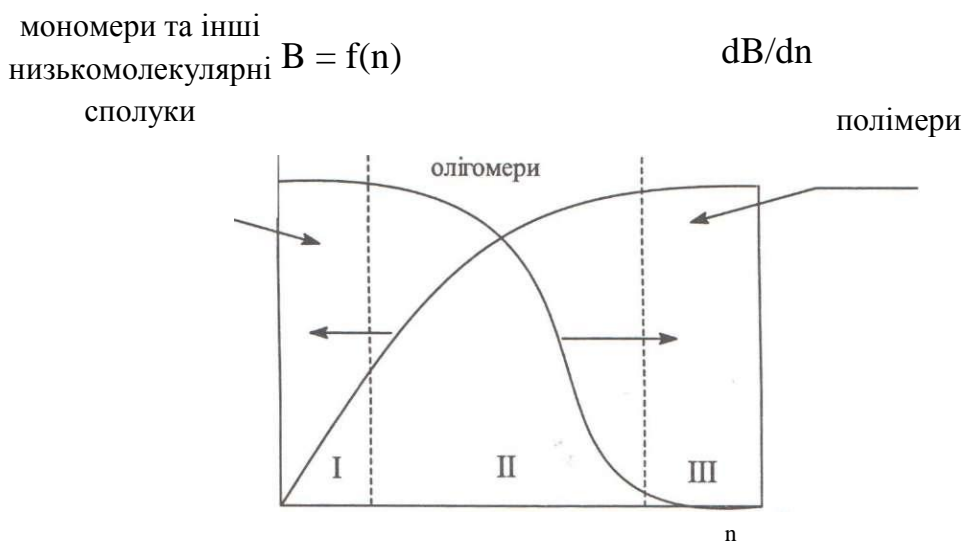


Рис. 1. Залежність параметра фізичних властивостей V та його похідної від ступеня полімеризації n у гомологічних рядах

Аналізуючи залежність фізичних властивостей V , наприклад, леткості, в'язкості, теплоємності, температури топлення та інших у гомологічних рядах органічних сполук, він виділив три ділянки, в яких залежність V від кількості ланок n істотно відрізняється. Найкраще це видно з графічної побудови такої залежності на рис. 1.

На першій (I) ділянці залежність $V=f(n)$ лінійна, а $dV/dn=\text{const}$ і вона відображає властивості мономерів, димерів тощо, тобто низькомолекулярних речовин. Друга (II) ділянка починається з переходу у нелінійну залежність цих величин від n – це і є нижня межа існування олігомерів. Початок третьої (III) ділянки, де V не залежить від n і $dV/dn=0$, є верхньою межею існування олігомерів, яка відповідає визначенню IUPAC (міжнародна недержавна організація, метою якої є сприяння розвитку хімії як науки). Згідно визначення IUPAC, **олігомер** – речовина, у молекулах якої повторюється один або декілька типів атомів або груп атомів, з'єднаних між собою. Фізичні властивості олігомери змінюються у разі додавання чи вилучення однієї або декількох складових ланок.

Ще у 1973 році С.Я. Френкель на запитання, чи можна говорити про існування полімерного стану речовини, відповів так: якщо під терміном *стан речовини* розуміти форму конденсації молекул. Під час утворення полімеру молекули мономера, що розміщені одна від одної на відстані ван-дер-ваальсових радіусів, утворюють ковалентні зв'язки. Відбувається їхня конденсація (від лат. загущення, ущільнення, стискання). Це стискання супроводжується утворенням нової форми конденсованого стану речовини, що має зовсім нові фундаментальні властивості. Появу нових унікальних властивостей (наприклад, високої еластичності) неможливо обґрунтувати у термінах звичайних переходів агрегатних станів.

Олігомери мають ряд властивостей, характерних як для мономерів, так і для високомолекулярних сполук. Верхня межа молекулярної маси олігомерів,

як правило, збігається з молекулярною масою сегмента, при досягненні якої починають проявлятися високоеластичні деформації, вимушена високоеластичність та інші властивості, притаманні полімерам.

С.С. Межиковський, учень А.А. Берліна, стверджує, що олігомери, подібно до полімерів, можна вважати особливим станом речовини. У своїй монографії, що написана разом з А.Е. Аринштейном та Р.Я. Добердєєвим "Олигомерное состояние вещества", виданій у 2005 році, він доводить, що олігомери – це теж особлива форма конденсації речовини, але вона відрізняється від полімерної. Вона спонтанно виникає в сукупності молекул, що мають певну довжину та жорсткість. Походження цієї форми конденсованого стану не пов'язано з хімічним перетворенням, а закладено у структурі одиначної олігомерної молекули, яка внаслідок особливості своєї конформаційної поведінки та (або) полярних властивостей здатна утворювати з іншими такими самими молекулами агрегати з різною тривалістю існування і різним ступенем просторової анізотропії. Ця здатність до самоорганізації, яка закладена у самій природі олігомерних молекул, визначає унікальність властивостей цього класу сполук. Формування надмолекулярної структури у олігомерів і полімерів може мати різну природу.

Висновки.

1. Амінопластами називають всі смоли, які є продуктами реакції сполук, що містять аміногрупи $-NH_2$, з альдегідами, і пластмаси, що отримують на їх основі.

2. Амінопласти є поліконденсаційними термореактивними пластмасами.

3. Амінопласти складають половину всього світового виробництва термореактивних смол. В 2017 році було вироблено і спожито близько 12 мільйонів тонн аміносмол.

4. Основними технологічними перевагами КФС є висока адгезійна здатність, велика швидкість затверднення, низька в'язкість, хороша сумісність з мінеральними наповнювачами і водорозчинними модифікаторами, стабільність

при зберіганні, розчинність у воді, безбарвність, світлостійкість, твердість, високий дуговий опір. Вироби на основі МФС володіють вищою водо- і теплостійкістю, кращими діелектричними властивостями, здатністю витримувати кип'ятіння у воді, підвищеною механічною міцністю, є активнішими в процесах структурування, але більш дорогі.

5. Амінопласти знаходять широке застосування як композиційні матеріали, зокрема, прес-матеріали, шаруваті пластики, пінопласти, лаки, в електротехнічній галузі, машинобудуванні, будівництві, у виробництві будівельних та утеплювальних матеріалів, а також у паперовій, текстильній та інших галузях промисловості.

6. Олігомери – сполуки, що проявляють властивості, характерні як для мономерів, так і для полімерів. Під час додавання або видалення із молекул однієї або кількох елементарних ланок відбувається помітна зміна деяких їх властивостей. Кількість елементарних ланок в олігомерах – від декількох одиниць до декількох десятків ($n=3-100$).

Література.

1. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласти. – М.: Химия, 1972. – 344 с.
2. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і мелаїноформальдегідні олігомери. – Івано-Франківськ: «Плай», 2008. – 156 с.
3. Кучерявий В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. – Л.: Химия, 1972. – 135 с.
4. Доронин Ю.Г., Мирошніченко С.Н., Світкіна М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 225 с.
5. Коршак В.В., Кутепов Д.Ф., Цейтлинг Г.М. и др. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
6. А.Ф. Николаев. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

Запитання.

1. Назвіть особливості та відмінності полімеризаційних і поліконденсаційних процесів.
2. Які полімери вважаються пластмасами?
3. Які пластмаси називаються термореактивними?
4. Обґрунтуйте виокремлення олігомерів як особливої форми конденсації речовини.
5. Наведіть основні аміно- і альдегідоскладники амінопластів.
6. Назвіть об'єми виробництва та основних виробників аміносмола в Україні.
7. Наведіть основні технологічні переваги карбамідоформальдегідних смол.
8. Вкажіть переваги мелаїноформальдегідних пластмас перед карбамідоформальдегідними.
9. В яких галузях народного господарства використовуються амінопласти?
10. Назвіть основні види амінопластів (виробів на їх основі) та наведіть їх коротку характеристику.

