

### **Лекція 3.**

**Тема.** Теоретичні аспекти реакцій карбаміду з формальдегідом.

**Мета.** Розгляд основних положень теорії утворення аміносмол – хімізм і каталіз реакцій приєднання формальдегіду до карбаміду і реакцій конденсації метилольних груп.

**Вступ.** 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. На другій стадії 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 третя стадія взаємодії – подальша поліконденсація, що призводить до виникнення просторових структур, тобто до зшивання, желатинізації та затверднення.

Найбільш детально вивчена реакція формальдегіду з карбамідом.

#### **План.**

1. Реакція приєднання формальдегіду до карбаміду.
2. Основні типи реакцій конденсації метилольних груп.

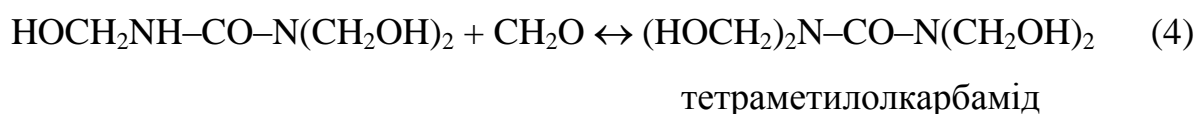
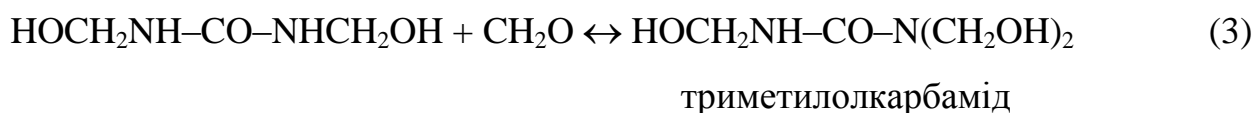
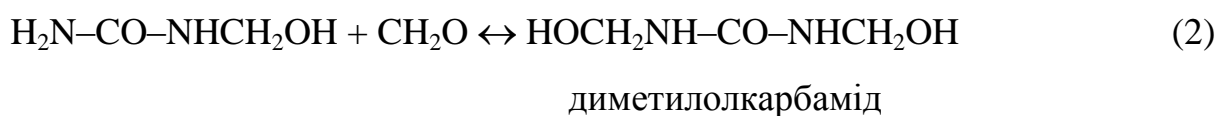
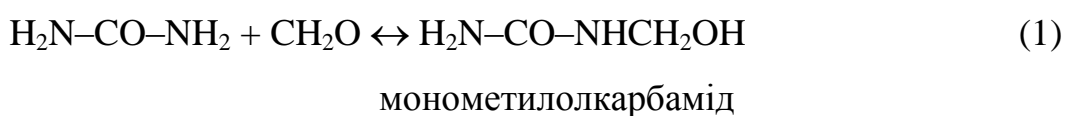
#### **1. Реакція приєднання формальдегіду до карбаміду.**

Реакції, які відбуваються в системі карбамід – формальдегід, були предметом багатьох дослідницьких робіт, які привели в кінці кінців до розробки єдиної концепції будови карбамідних смол. Відкинуто багато помилкових теорій будови смол. Однак до цих пір в теорії поліконденсації існують неясні і спірні питання.

Реакція приєднання формальдегіду до карбаміду і синтез смол

досліджувались в основному 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.

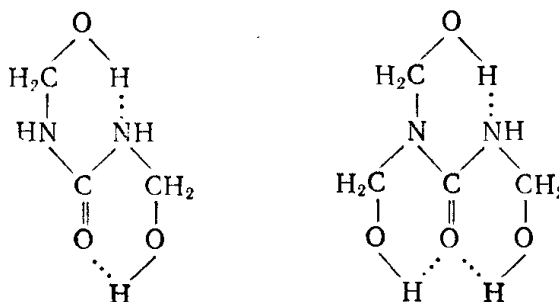
Незалежно від умов протікання реакції карбаміду з формальдегідом на першій її стадії утворюються *оксиметиленові (метилольні)* групи. Карбамід має чотири реакційноздатних атоми водню, і теоретично може приєднати чотири молекули  $\text{CH}_2\text{O}$ , утворюючи *тетраметилолкарбамід*. Реакцію утворення метилолкарбаміду можна представити рівняннями:



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:



Триметилолкарбамід можна виділити з реакційної суміші при 0°C у вигляді похідної  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{NH-CO-N}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$  (т. кип. 106-107 °C).

### **Вплив різних факторів на напрям і швидкість реакцій одержання метилолкарбамідів.**

Реакції отримання метилолкарбамідів є рівноважними. Їх рівновага, а отже, і склад реакційної маси (табл. 1.) залежать від вмісту в реакційній суміші формальдегіду, карбаміду, води і температури реакції.

**Вплив мольного співвідношення.** Експериментально встановлено, що введення кожної чергової метилольної групи зменшує реакційну здатність атомів водню аміноної (імінної) групи, що залишилися, як при реакції приєднання, так і при реакції конденсації. Константи швидкості чергових стадій реакції метилолування стають все меншими, співвідношення констант швидкостей реакцій отримання моно-, ди- і триметилолкарбаміду складає приблизно 9 : 3 : 1.

Дослідження утворення триметилолкарбаміду в середовищі з рН=7 показало, що при мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду більше 2:1 утворюється досить велика кількість триметилолкарбаміду: при К:Ф=2:8 рівноважні концентрації окремих сполук такі: монометилолкарбамід 0,06 моль/л, диметилолкарбамід 0,6 моль/л, триметилолкарбамід 1,34 моль/л. Проте навіть при 20-кратному надлишку  $\text{CH}_2\text{O}$  прореагує тільки 2,8 моль  $\text{CH}_2\text{O}$  на 1 моль карбаміду.

Исходная концентрация, моль/л		рН	Т, °С	Равновесная концентрация, моль/л				
				К	Ф	ММК	ДМК	ТМК
К	Ф							
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
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

Зрушенню рівноваги в бік утворення метилолкарбамідів сприяє збільшення співвідношення Ф: К в реакційній масі і зниження температури реакції.

На відміну від моно-, ди і триметилолкарбаміду, концентрація яких в стані рівноваги залежить головним чином від мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду, 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.

**Вплив температури.** Виходячи з енергії активації утворення і дисоціації монометилолкарбаміду, теплота реакції становитиме:  $13-19 = -6$  ккал/моль, тому рівновага процесу приєднання формальдегіду до карбаміду



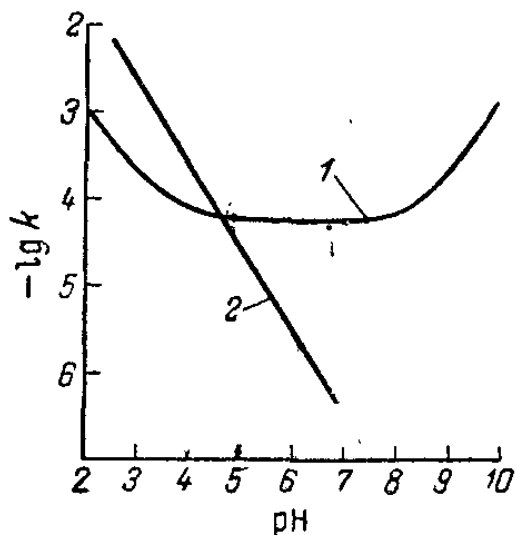
зміщується вліво при підвищенні температури.

Швидкість досягнення рівноваги залежить значно від температури. Зазначається, що при мольному співвідношенні Ф: К=2 при рН=7 система досягає рівноваги при 30° С за 24 ч, а при 70 ° С – за 2 год.

**Вплив рН середовища.** Якщо склад реакційного розчину при досягненні рівноваги не залежить від рН, то на швидкість отримання таких складів впливає вміст в них іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , кислот, основ і солей. При цьому різні кислоти і основи виявляють різну каталітичну активність в реакціях одержання метилолкарбамідів.

Залежність константи швидкості приєднання формальдегіду з утворенням

монометилкарбаміду від рН середовища приведена на рис. 1(крива 1).



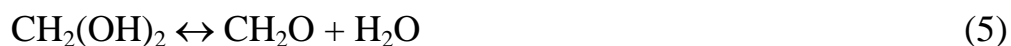
**Рис. 1.** Залежність констант швидкості реакцій приєднання (1) і конденсації (2) від рН при 35 °С.

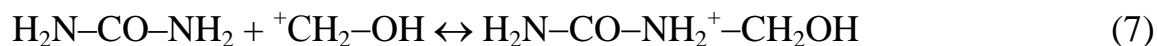
З рис. 1. видно, що різке зростання швидкості процесу утворення метилолпохідних спостерігається при  $\text{pH} \geq 7$ . Швидкості реакцій приєднання і конденсації при 35 °С рівні, якщо  $\text{pH} = 4,5$ . При більших значеннях рН швидше протікає процес приєднання, а при менших – процес конденсації. При  $\text{pH} > 7,5$  утворення метиленових зв'язків взагалі не відбувається.

**Каталіз.** Реакції утворення метилолкарбамідів є бімолекулярними, а реакції дисоціації – мономолекулярними.

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 монометилкарбаміду можна представити таким чином:

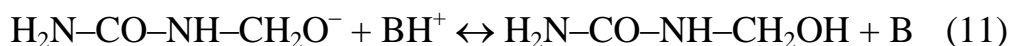




де  $\text{HA} = \text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{CO}_3$  і т. п.

Енергія активації реакції отримання складає 13-14,8 ккал/моль. Енергія дисоціації моно- і диметилкарбаміду складає 19 ккал/моль. Кінцева стадія реакції (II.8), як найбільш повільна, визначає швидкість всієї реакції.

Механізм *основного каталізу* реакції приєднання формальдегіду є наступним:



$\text{B} = \text{OH}^-$  або будь-який акцептор протонів (узагальнені основи Бренстеда). Дисоціація метилкарбаміду протікає аналогічно, але у зворотному напрямі: через відщеплення протона і утворення аніона метилкарбаміду.

Треба зауважити, що встановлення істинного механізму реакцій є досить складним завданням, тому різні схеми, які пропонуються для пояснення кінетики реакцій, можна розглядати як найбільш імовірні, але вони можуть змінитися при наступних, більш детальних дослідженнях.

Кислотність середовища дуже впливає не тільки на швидкість утворення метилкарбамідів, а й на стабільність реакційних розчинів, яка обумовлена головним чином стабільністю метилольних груп.

**Властивості метилольних груп.** 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 рН

середовища. *Найстабільніші* метилольні групи в нейтральному або слаболужному середовищі, особливо при наявності надлишку вільного формальдегіду.

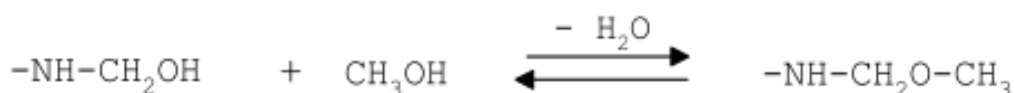
Велика кількість гідроксильних йонів зсуває рівновагу реакції вправо:



При  $\text{pH} < 7$  відбувається конденсація з утворенням метиленових зв'язків:



При  $\text{pH} < 7$  можуть спостерігатися реакції етерифікації метилольних груп:



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:



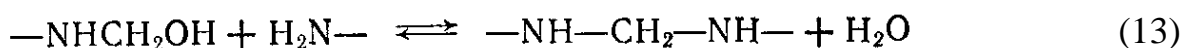
Ця реакція в концентрованому розчині і при  $\text{pH} > 7$  сильно зміщена вправо, тоді як при використанні амонієвих солей ( $\text{pH} < 7$ ) або при сильному розбавленні реакція має рівноважний характер.

## 2. Реакції конденсації метилольних груп

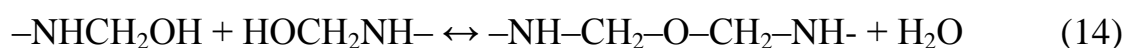
Реакції метилольних груп є основними реакціями процесів конденсації.

Можна виділити декілька *основних типів реакції конденсації*:

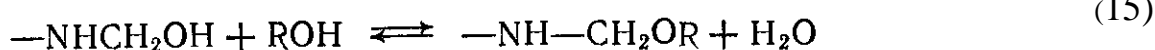
– виникнення метиленових зв'язків:



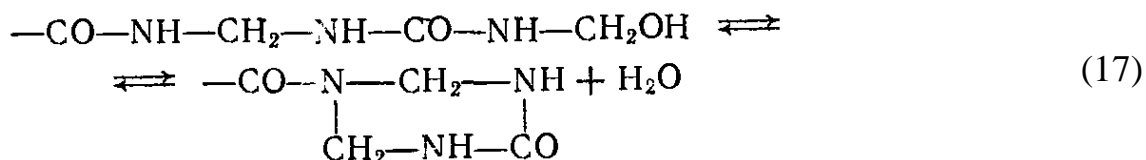
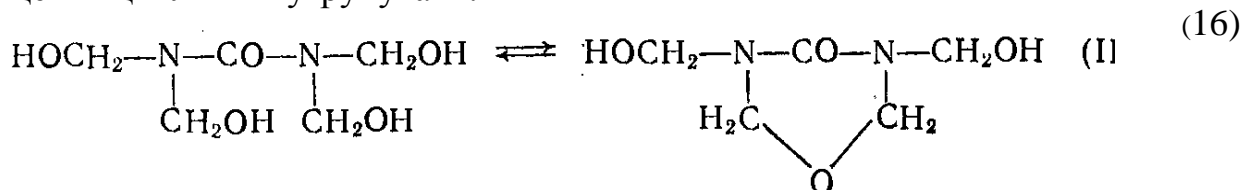
– виникнення диметиленетерних зв'язків



– виникнення алкілетерних зв'язків:

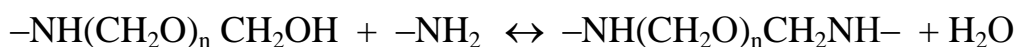
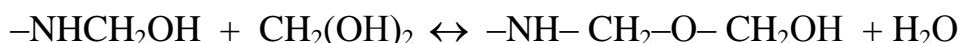


– внутрішньомолекулярна конденсація з утворенням уронових кілець або кінцевих циклічних угруповань:



Для отримання карбамідних смол важливі передусім реакції (13) і (14).

При великих мольних співвідношеннях карбаміду і формальдегіду можуть виникати також поліетерні групування завдяки наявності в розчині вільного формальдегіду і нижчих поліоксиметиленгліколів:



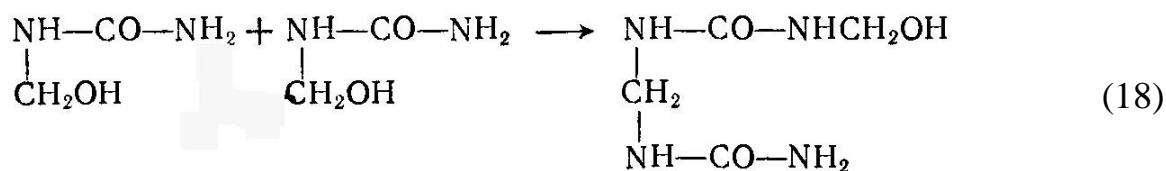
Такі сполуки нестабільні і відщеплюють формальдегід в присутності води, причому встановлюється певна рівновага.

### **Утворення метиленових зв'язків**

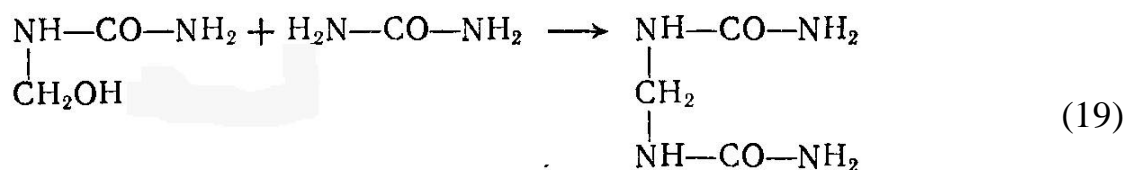
При  $\text{pH} < 7$  метилольні групи взаємодіють з атомами водню амінних груп, утворюючи *метиленові містки*  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$  [реакція (13)]. Реакції утворення метиленових зв'язків є **основними** реакціями утворення карбамідних смол. При  $\text{pH} < 4$  виникають практично тільки ці зв'язки, а при  $\text{pH}$  4–7 ще і диметиленетерні.

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

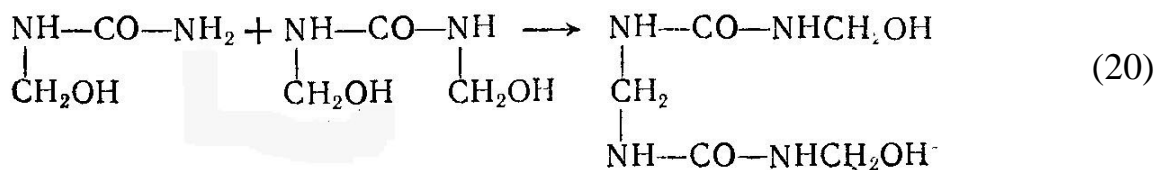




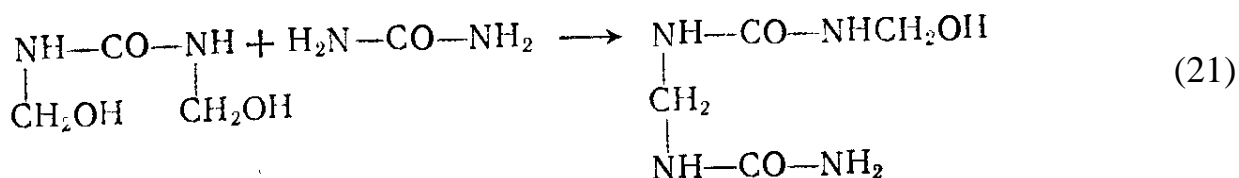
$$k = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$$



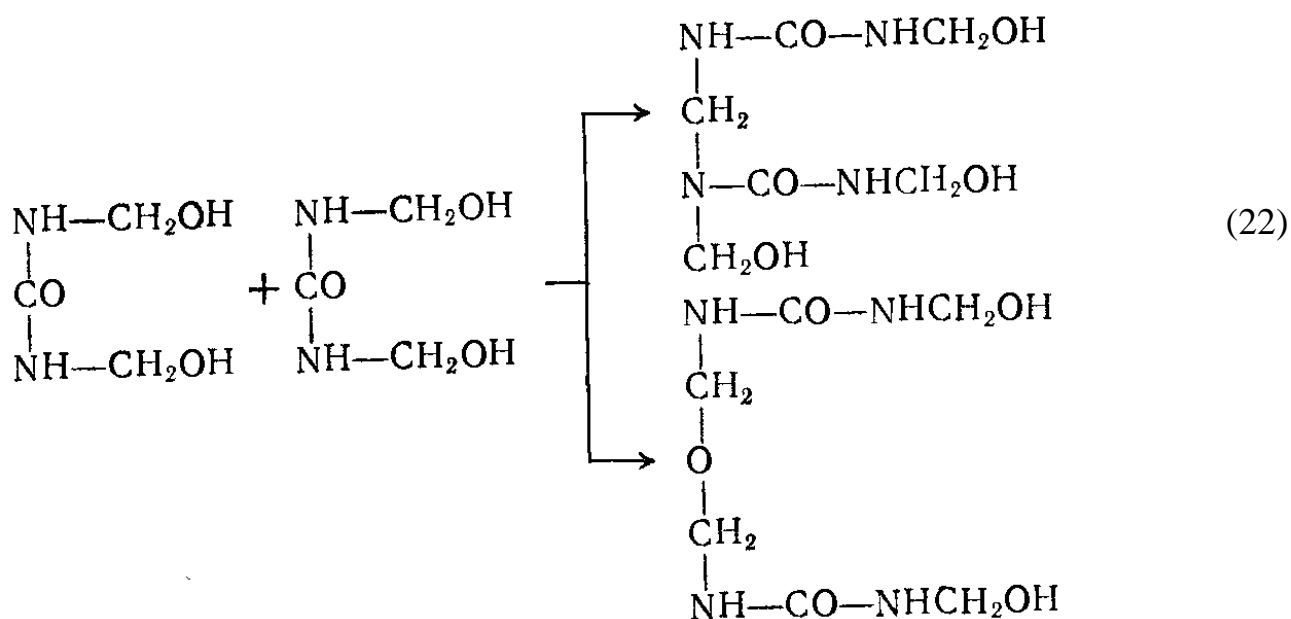
$$k = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$$



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



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



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

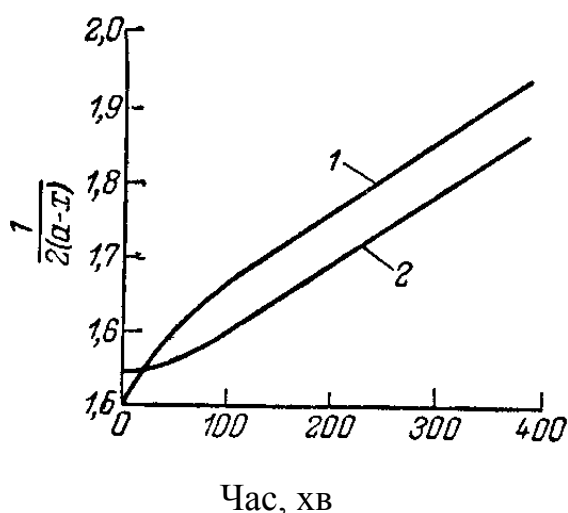
Як видно з порівняння констант швидкостей реакцій (18) і (19), а також (20) і (21), реакційна здатність групи  $-\text{NH}_2$  монOMETИЛОЛКАРБАМІДУ в реакції конденсації вдвічі менша реакційної здатності цієї групи в неметилолованому

карбаміді. Так само реакційна здатність метилольної групи в диметилкарбаміді в 3 рази нижча, ніж в монометилкарбаміді.

В діапазоні рН=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 рН реакційного середовища.

Якщо проводити конденсацію в розчині карбаміду у формаліні при рН<7, то можна помітити (рис. 2), що спочатку швидкість конденсації більша завдяки взаємодії монометилкарбаміду, що утворюється, із вільним карбамідом, тоді як після метилолування всього карбаміду швидкість конденсації зменшується (реакція конденсації метилкарбамідів, крива 2).



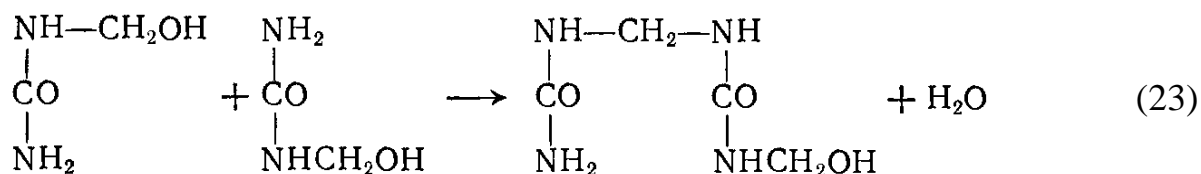
**Рис.2.** Швидкість конденсації (85 °C):



Реакція конденсації чистого диметилкарбаміду у водному розчині, що проходить спочатку повільно, прискорюється завдяки гідролізу

метилольних груп з утворенням вільних груп  $-\text{NH}_2$ .

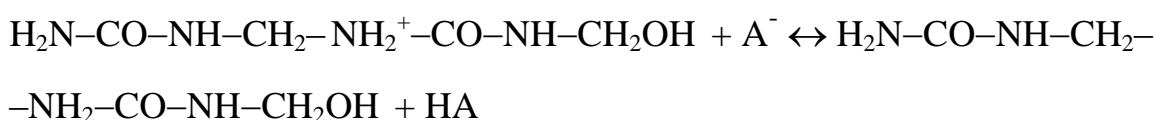
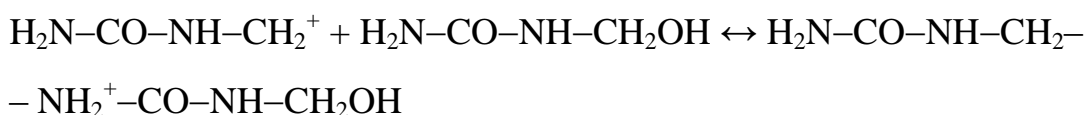
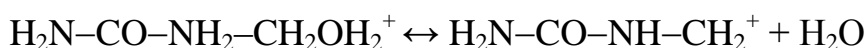
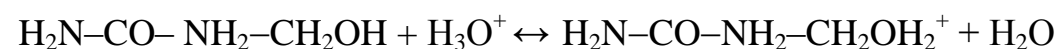
Значення константи швидкості реакції свідчить про те, що ймовірність участі аміногруп в цій реакції в 100 разів більша, ніж імінних, і, отже, можливе утворення смол з лінійною структурою. Реакція протікає за схемою:



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

Реакція утворення метиленових зв'язків є бімолекулярною і каталізується кислотними іонами, наприклад  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Швидкість конденсації в діапазоні  $\text{pH}=3-5$  пропорційна концентрації йонів гідроксонію, тобто при зниженні  $\text{pH}$  швидкість її зростає.

Механізм каталізованої реакції конденсації можна представити наступним чином:



Енергія активації реакції конденсації становить 18 ккал/моль.

Реакція конденсації зворотна, і метиленкарбаміди, що утворюються, можуть за певних умов піддаватися гідролізу.

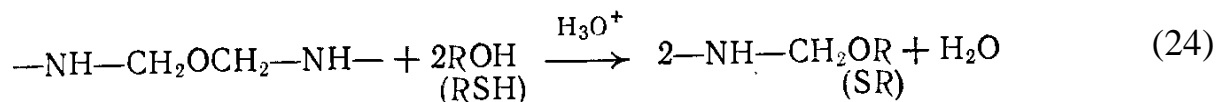
### ***Утворення диметиленетерних зв'язків***

*Диметиленетерні зв'язки  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$*  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  $\text{pH}$  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:



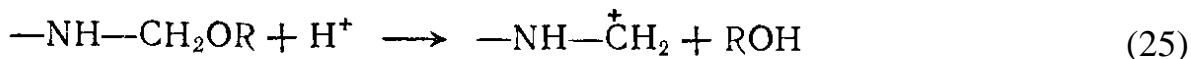
У лужному середовищі диметиленетерні зв'язки починають утворюватися при значеннях рН вищих, ніж алкоксильні зв'язки.

### ***Утворення алкілетерних зв'язків***

Метилольні групи метилолкарбамідів або карбамідної смоли можуть взаємодіяти із спиртами з утворенням *алкілетерних зв'язків* —NH—CH<sub>2</sub>—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. Спирт, блокуючи реакційно здатні метилольні групи, може інгібувати реакцію, що викликає ріст ланцюга.

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.

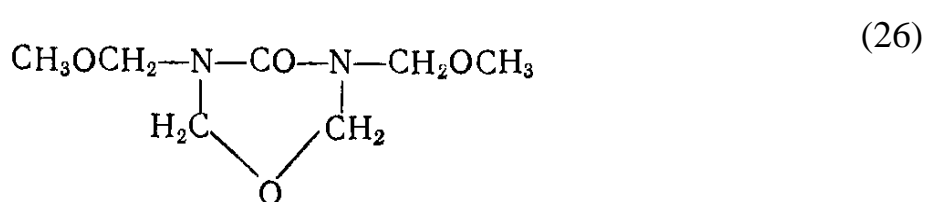
При нагріванні або в кислому середовищі алкоксиметиленові зв'язки піддаються *розщепленню* і відбувається *поліконденсація* з утворенням зв'язків між молекулами карбаміду. Цьому сприяє видалення спирту, що виділяється:



Йон карбонію (імідокарбонію) може приєднати воду з утворенням метилольної групи або безпосередньо приєднатися до аміно-, іміно- або іншої групи з активним протоном. Кінетика реакцій алкоксиметиленових груп більш складна, ніж метилольних. Швидкість утворення йону карбонію значно менша, ніж метилольних груп, і тим менша, чим більший алкоксильний радикал. “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 (16), 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 слабкокислomu середовищі. Вперше сполуку з уроновим кільцем виділив Кадовакі. Найбільш простою уроновою сполукою, що легко виділяється, є рідкий *диметилловий етер диметилолурону*



при гідролізі якого у присутності димедону утворюється *урон*:



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.

### **Висновки.**

1. Незалежно від умов протікання реакції карбаміду з формальдегідом на першій її стадії утворюються оксиметиленові (метилольні) похідні карбаміду – метилолкарбаміди. Карбамід має чотири реакційноздатних атоми водню, і теоретично може приєднати чотири молекули  $\text{CH}_2\text{O}$ .

2. Зв'язки метилольних груп з карбамідом найменш стабільні серед всіх хімічних зв'язків в карбамідній смолі. На стабільність метилольних груп і їх реакційну здатність великий вплив справляє рН середовища. Найстабільніші метилольні групи в нейтральному або слаболужному середовищі, особливо при наявності надлишку вільного формальдегіду.

3. Реакції метилольних груп є основними реакціями процесів конденсації. Основні типи 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 перші 2 реакції.

4. Реакції утворення метилолкарбамідів є бімолекулярними, а реакції дисоціації – мономолекулярними. Рівновага реакцій практично не залежить від рН реакційного середовища. Реакції утворення і дисоціації метилолкарбамідів каталізується іонами  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  а також кислотами, основами і їх солями. Реакція утворення метиленових зв'язків каталізується кислотними іонами. Швидкість конденсації в діапазоні рН=3-5 пропорційна концентрації йонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ , тобто при зниженні рН швидкість її зростає.

### **Література.**

1. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласты. – 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. Умови перебігу і продукти реакції приєднання формальдегіду до карбаміду. Фізико-хімічні властивості і механізм стабілізації одержаних продуктів.
2. Вплив основних факторів ( $\Phi:K$ ,  $pH$ ,  $t$ ) на реакції взаємодії формальдегіду з карбамідом.
3. Механізми каталізу реакції приєднання формальдегіду до карбаміду.
4. Поясніть і підтвердіть відповідними реакціями, чому реакція конденсації чистого диметилкарбаміду у водному розчині, що проходить спочатку повільно, надалі прискорюється.
5. Способи одержання, властивості і роль метилольних груп в аміноолігомерах.
6. Основні типи реакцій конденсації метилкарбамідів. Наведіть умови їх перебігу і відповідні рівняння реакцій.
7. Найважливіша реакція конденсації для одержання карбамідоформальдегідних смол, умови її проходження. Вплив умов проведення реакції на її швидкість. Наведіть кілька варіантів перебігу першої стадії даної реакції конденсації метилкарбамідів.
8. Вплив ступеня метилолювання карбаміду на швидкість реакцій

приєднання і конденсації при синтезі карбамідоформальдегідних смол.

9. Види метилольних груп в метилоломеламінах і їх властивості.

10. Основні типи і умови проведення реакцій конденсації метилольних груп при утворенні мелаїноформальдегідних смол.



