

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Хімія амінопластів”

Лабораторна робота №1

**Одержання карбамідоформальдегідних
олігомерів**

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № 1 від “25” серпня 2020 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготували _____ Курта С.А., Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2020

Техніка безпеки при роботі з синтетичними смолами

До виконання ЛР допускаються студенти після ознайомлення з правилами по техніці безпеки, проходження інструктажу, який реєструється у спеціальному журналі. ЛР виконується строго відповідно до методичних вказівок у присутності викладача або лаборанта.

Забороняється без дозволу викладача брати хімікати, включати обладнання, прилади, залишати працюючі установки і прилади без нагляду. Не можна приймати їжу в лабораторії, пити воду, курити, використовувати лабораторний посуд для харчових цілей, а також пробувати на смак та нюхати реактиви.

Ємкості з розчинами повинні бути закриті. Відходи кислот, лугів, вогнебезпечних, токсичних і рідин з інтенсивним запахом зливаються в посуд, призначений для цього.

У лабораторії повинні бути аптечка, вогнегасник, ящик з піском, шерстяна ковдра або листовий азбест.

Робота з леткими, токсичними речовинами (формалін, амоніак), смолами повинна проводитися у витяжних шафах або приміщеннях з посиленою вентиляцією (швидкість руху повітря не менше 0,7 л/с), оскільки формальдегід і аміак подразнюють шкіру і слизову оболонку очей і носоглотки. Всі роботи з формальдегідом, як із іншими речовинами другого класу токсичності, необхідно проводити в спеціальних приміщеннях, обладнаних проточно-витяжною вентиляційною системою, зберігати в герметично закритих посудинах, не вживати їжу під час роботи з формальдегідом.

При пораненні склом потрібно видалити осколки, змастити рану йодом або зробити перев'язку.

При опіках на обпечене місце накладається примочка з розчину соди питної (2%), калій перманганату (5%) або етилового спирту.

При попаданні формаліну на відкриті ділянки шкіри, одягу його потрібно змити водою, очі ретельно промити сильним струменем води і негайно звернутися до лікаря; при попаданні всередину організму необхідно випити сирий білок або велику кількість молока і негайно звернутися до лікаря. При подразненні дихальних шляхів слід вийти на чисте повітря або понюхати слабкий розчин амоніаку.

При опіках лугами обпечене місце промити струменем води або слабким розчином оцтової кислоти, знову водою і змастити маззю від опіків, спиртом. У разі попадання лугів в очі – промити водою, а потім насиченим розчином борної кислоти.

При опіках кислотами потрібно протерти обпечене місце тканиною, швидко промити водою і змочити спиртом. При попаданні бризок кислоти в очі слід промити водою, а потім 3%-вим розчином питної соди.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

1. ТЕМА: одержання карбамідоформальдегідних олігомерів.

2.МЕТА: отримати карбамідоформальдегідні олігомери різними способами.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1) карбамід; | 7) індикаторний папір; |
| 2) розчин формальдегіду
($\omega(\text{НСНО})=35-40\%$); | 8) сухий спирт, сірники; |
| 3) уротропін; | 9) пробірки; пробіркотримачі; |
| 4) розчин амоніаку
($\omega(\text{NH}_4\text{OH})=25\%$); | 10) фарфорові чашки; шпателі; |
| 5) щавлева кислота; | 11) водяна лазня; |
| 6) розчин фуксину (барвник); | 12) електроплитка; |
| | 13) технічні ваги; |
| | 14) пластикові форми. |

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Карбамідоформальдегідні олігомери (смоли) – продукти конденсації карбаміду (сечовини) NH_2CONH_2 з формальдегідом CH_2O . Взаємодія формальдегіду з карбамідом протікає в декілька стадій, напрям яких і властивості отриманого високомолекулярного продукту залежать від співвідношення вихідних мономерів, температури, значення рН, тривалості конденсації. В залежності від умов проведення реакції поліконденсації можуть бути отримані водорозчинні індивідуальні речовини, розчинні олігомерні продукти і аморфні нерозчинні полімери.

Першою стадією реакції поліконденсації є приєднання формальдегіду до амідної групи карбаміду з утворенням метилольних похідних. Карбамід має чотири реакційноздатні атоми водню, і теоретично може приєднати чотири молекули CH_2O , утворюючи від моно- до тетраметилолкарбаміду. Ці реакції у водному розчині зворотні і протікають до встановлення рівноваги. Кількість триметилолкарбаміду і тетраметилолкарбаміду незначна навіть при великому надлишку формальдегіду. Зменшення частки формальдегіда погіршує клеючі властивості КФС, а збільшення його частки призводить до збільшення токсичності за рахунок зростання кількості вільного формальдегіду в смолі. Тому в промисловості при синтезі КФС оптимальним вважається мольної співвідношення карбаміда з формальдегідом в межах 1:1,3 - 1:1,8. У зв'язку з цим практичне значення мають реакції утворення моно-і диметилолкарбаміду.

Істотний вплив на процес синтезу надає кислотність або лужність конденсаційного розчину, що виражається концентрацією водневих іонів.

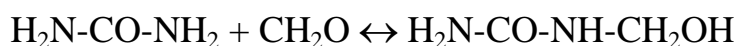
При взаємодії карбаміду з формальдегідом в **сильнокислому середовищі** або при досить низькому мольному співвідношенні (наприклад, 1:1), коли кількість формальдегіду недостатня для зшивання, при наступній

поліконденсації всі виниклі при $\text{pH} < 7$ метилольні групи реагують з утворенням метиленових зв'язків. Тобто, утворені метилольні похідні карбаміду – метилолкарбаміди – швидко відщеплюють воду і утворюють нестійкі **метиленкарбаміди** – неплавкі і нерозчинні полімери нерегулярної будови, які мають обмежене застосування. **Метиленкарбаміди** осідають з розчину у вигляді аморфного або кристалічного осаду залежно від умов отримання.

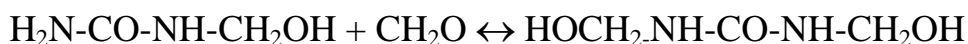
Всі метиленкарбаміди мають лінійну будову і низьку молекулярну масу, що переважно відповідає масі від тетраметиленпентакарбаміду до гептаметиленоктакарбаміду, наприклад, $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$.

В результаті реакції в сильноокислому 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 $\text{Ф:К}=1:1$ і видаленні реакційної води.

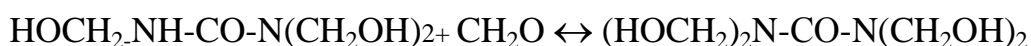
У **сильнолужному середовищі** ($\text{pH} 11-13$) з карбаміду і формальдегіду, незалежно від їх співвідношення, навіть у розведених розчинах утворюється **монометилолкарбамід**:



У **нейтральному і слаболужному** середовищі в залежності від співвідношення вихідних мономерів утворюються, в основному, моно- і диметилолкарбаміди:



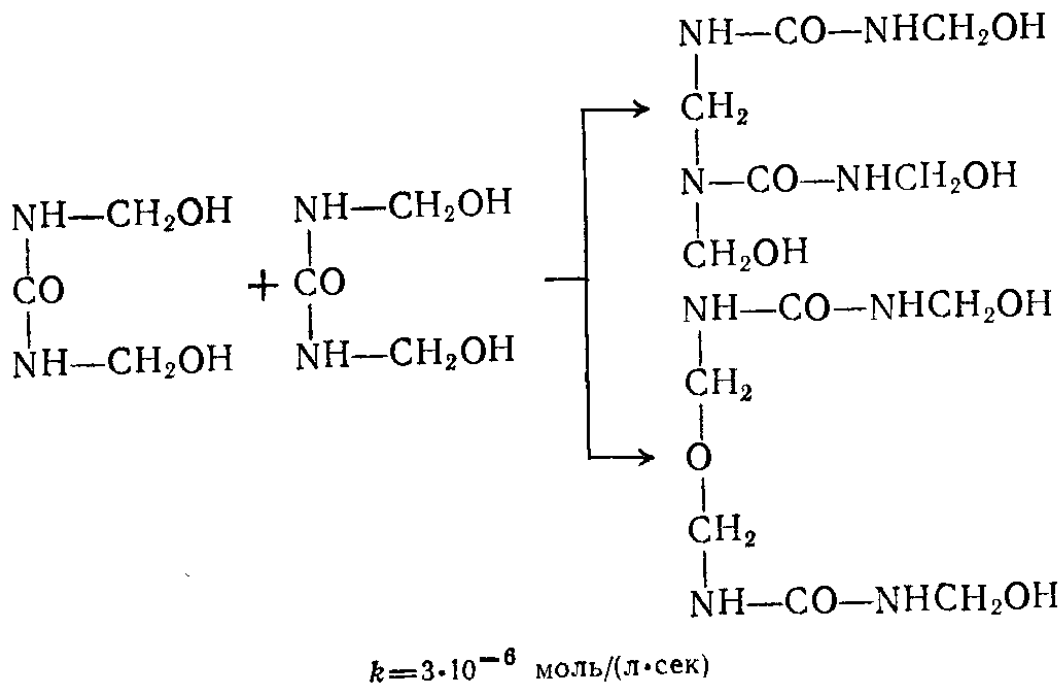
При мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду більше 2:1 утворюється невелика кількість **триметилолкарбаміду** і **тетраметилолкарбаміду**:



Надалі молекули метилолкарбамідів вступають у взаємодію між собою з утворенням розчинного низькомолекулярного полімеру (олігомеру) лінійної будови з метиленовими зв'язками ($-\text{CH}_2-$).

Моно- і диметилолкарбаміди – білі кристалічні продукти, розчинні у воді та метанолі. При $\text{pH} \geq 7$ і при кімнатній температурі моно- і диметилолкарбамід можна виділити у вигляді чистих кристалічних сполук.

В умовах виробництва смол метилолкарбаміди з розчинів не вилучають і олігомеризують при підвищеній температурі і $\text{pH}=5,5-6,2$ з виділенням води та утворенням суміші олігомерів різної будови, наприклад:

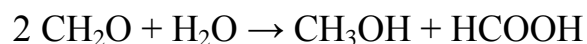


При підвищенні температури або зміні рН, або одночасній зміні цих факторів, може відбуватися подальша поліконденсація, що призводить до виникнення просторових структур, тобто до зшивання, желатинізації та затверднення.

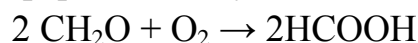
5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Одержання карбамідоформальдегідних олігомерів у кислому середовищі

Процес розчинення карбаміду – ендотермічний, і він супроводжується незначним підвищенням рН (карбамід здатний утворювати з мурашиною кислотою, яка завжди міститься формаліні, нестійкі солі). Однак в міру використання карбаміду кислота вивільняється і рН знижується. 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:



Коли починається кипіння, проходить швидко зв'язування формальдегіду карбамідом, причому утворюються головним чином метилolkарбаміди.

При швидкій витраті метилольних груп в результаті реакції конденсації, яка перевищує швидкість їх виникнення в результаті реакції приєднання (зокрема, при занадто низькому рН), відбудеться *осадження* гідрофобного полімера – метилenкарбаміду, повністю або частково вільного від гідрофільних

груп. Осадженню сприяє також наявність в розчині непрореагованого карбаміду, аміногрупи якого в реакції конденсації найбільш реакційноздатні.

Виконання досліду.

В пробірку помістити 2 г карбаміду і додати 3 см³ розчину формаліну, суміш нагрівати в полум'ї впродовж 1-2 хв. Вийняти пробірку з полум'я і спостерігати поступове помутніння розчину і утворення порошку білого кольору.

5.2. Одержання карбамідоформальдегідних олігомерів у присутності амоніаку

Перша стадія конденсації карбаміду з формальдегідом проводиться в нейтральному або близькому до нейтрального середовищі. В процесі реакції 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. 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.

Виконання досліду.

В фарфорову чашку помістити 2 г карбаміду, додати 10-12 см³ розчину формаліну і 1 см³ розчину амоніаку. Після розмішування суміш нагрівати 10-15 хв (слідкуючи, щоб було лужне середовище). До в'язкої рідини додати барвник. Барвник можна додати до суміші перед її нагріванням або під час нагрівання.

Для створення слабокислого середовища додати 20-25 мг щавлевої кислоти (кислота – каталізатор). Після розмішування суміші нагрівання припинити. Розчин поступово стає в'язким. Одержану липку масу вилити в певні форми. Твердіння протікає повільно. Для прискорення цього процесу необхідна температура 50-70°C. Одержується склоподібна маса різної форми та відтінків в залежності від барвника, який використовується.

5.3. Одержання карбамідоформальдегідних олігомерів у присутності уротропіну

Якщо частину формаліну замінити уротропіном, то виникають усі необхідні умови для більш швидкого протікання реакції. В даному випадку немає необхідності слідкувати в процесі одержання смоли за лужним або кислим характером реакції.

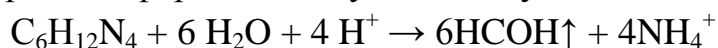
При нагріванні карбаміду і формальдегіду в присутності уротропіну розчин з часом набуває тої кислотності, яку він мав до додавання уротропіну. Уротропін є нейтралізуючим агентом для мурашиної кислоти, що міститься у формаліні. При взаємодії уротропіну і мурашиної кислоти утворюється нестійка сіль, яка при нагріванні розкладається з виділенням мурашиної кислоти. Таким чином, уротропін є регулятором кислотності, причому звільнення мурашиної кислоти – каталізатора конденсації метилолкарбамідів – відбувається поступово з підвищенням температури.

Виконання досліду.

Змішати 2 г карбаміду та 1 г уротропіну в фарфоровій чашці. До суміші додати 2 см³ розчину формаліну і нагрівати її 1,5-2 хв. Періодично брати пробу скляною паличкою. Коли на паличці залишиться густа, липуча маса, зупинити нагрівання. Рідку смолу вилити на скло або у форму. Якщо при синтезі смоли (на початку або у процесі) додати барвник, то одержується смола відповідного кольору. В результаті реакції утворюється крихка склоподібна смола, яка дуже легко перетворюється в порошок при її розтиранні.

5.4. Одержання карбамідоформальдегідних олігомерів з карбаміду та уротропіну

У водному підкисленому розчині уротропін нестійкий і гідролізує з утворенням формальдегіду і амоніаку:



Виконання досліду.

Змішати 2,0-2,5 г карбаміду та 1 г уротропіну і помістити у пробірку. Додати 1 см³ води. Суміш підкислити додаванням щавлевої кислоти і не сильно нагрівати. Через 6-8 хв одержується прозора в'язка рідина, яка при подальшому нагріванні перетворюється в тверду, жовту, крихку смолу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Властивості і застосування карбаміду і формальдегіду.
2. Властивості і застосування уротропіну.
3. Умови одержання метилольних похідних карбаміду різного ступеня заміщення та метиленкарбамідів.
4. Умови олігомеризації метилолкарбамідів.

Література:

1. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо- і меламіноформальдегідні олігомери. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ Прикарпатського університету імені В. Стефаника, 2011. – 156 с.
2. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів /Братичак М., Бжозовський З., Буковський А. і ін. / Під ред. І Словіковської. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
3. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласти.- М.: Химия, 1973.- 342 с.
4. Технология пластических масс /Коршак В.В., Кутепов Д.Ф., Цейтлинг Г.М. / Под ред. В.В.Коршака. – М.: Химия, 1985. – 560 с.