

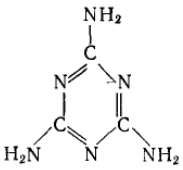
Лекція 2.

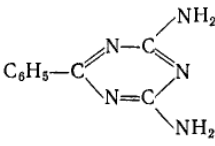
Тема. Основні реагенти для синтезу амінопластів.

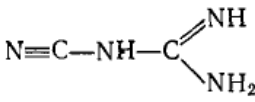
Мета. Розгляд методів одержання, фізичних та хімічних властивостей речовин, які використовуються в якості сировини для одержання амінопластів.

Вступ.

Основними аміноскладниками смол є карбамід $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ і меламін

(2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин) . Інші аміносполуки, як наприклад,

бензогуанамін (1,3-діамін-5-феніл-2,4,6-триазин) , диціандіамід

 вживаються в обмеженому об'ємі.

Як альдегід найчастіше використовують формальдегід.

Матеріали на основі анілінових смол вважаються продуктами, близькими до фенопластів, тому не розглядаються в даному курсі.

План.

1. Карбамід.
2. Ціанурова кислота.
3. Гуанідин.
4. Уретани і амід.
5. Тіокарбамід.
6. Диціандіамід.
7. Меламін.
8. Гуанаміни.

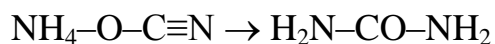
9. Формальдегід і формалін.

Зміст лекції.

1. Карбамід.

Методи одержання

Карбамід NH_2CONH_2 – амід карбамінової кислоти (карбамінова кислота – амід карбонатної кислоти) – перша органічна сполука, одержана шляхом синтезу з неорганічних речовин. Карбамід був відкритий в 1773 р. французьким вченим Ілером Руеллем, у 1828 р. німецький вчений Фрідріх Вьолер одержав його ізомеризацією ціанату амонію при нагріванні:



(Ціанат – естер ціанової кислоти, ціанова кислота $\text{HO—C}\equiv\text{N}$ – нітрил карбонатної кислоти, містить ціаногрупу $\text{—C}\equiv\text{N}$)

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 амоніаку і карбон(IV) оксиду. Виробництво проводиться безперервним способом. Зріджені амоніак і карбон(IV) оксиду взаємодіють впродовж 2 год в автоклаві під тиском 200 МПа і температурі 200°C. Спочатку утворюється *карбамат амонію* (сіль карбамінової кислоти NH_2COOH – *аміду карбонатної кислоти*):



Далі 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*. 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).

Для виробництва пластмас використовується *кристалічний карбамід*, отриманий перекристалізацією технічного продукту із води.

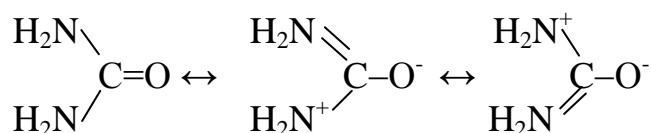
Карбамід, який використовується для виробництва смол, повинен бути досить чистим, щоб в процесі конденсації не відбувалися побічні реакції. Карбамід, що зберігається в невідповідних умовах (вогкість, підвищена температура), може піддаватися змінам, при цьому утворюються шкідливі продукти розпаду, наприклад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

Фізичні властивості

Загальноприйнятою формулою *карбаміду* вважається наступна:



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



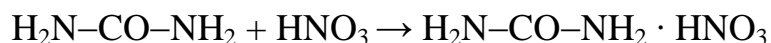
Резонансна іонна форма карбаміду існує разом з нейтральними формами у кількості 20–30 % як в розчині, так і в кристалічному стані. Карбамід кристалізується в системі тетрагона, утворюючи безколірні кристали у формі довгих, тонких, порожнистих призм.

Хімічні властивості

Карбамід – це слабка одновалентна основа із константою дисоціації $k_d=1,5 \cdot 10^{-14}$ (при температурі 21 °C), незважаючи на наявність двох аміногруп. Це пояснюється спряженням неподілених n -електронів атомів Нітрогену з π -зв'язком C=O-групи, що ослаблює основність аміногрупи.

Основність амінів обумовлена наявністю на атомі Нітрогену аміногрупи вільної пари електронів, за рахунок якої він здатний приєднувати протон. Приєднання протону відбувається за донорно-акцепторним механізмом. Атом Нітрогену (донор) надає неподілену пару електронів на утворення ковалентного зв'язку з протоном (акцептор), через що набуває позитивного заряду (утворюється катіон амонію). Через здатність амінів утворювати солі з мінеральними кислотами їх часто називають *органічними основами*.

Внаслідок такого p - π -спряження карбамід дає солі тільки з сильними кислотами. Солі карбаміду стійкі до дії більшості кислот, причому нітрати і оксалати погано розчинні у воді.



При дії нітритної кислоти розкладається на прості речовини:



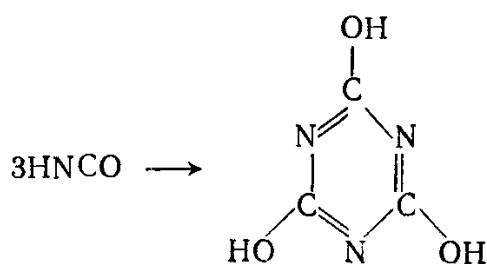
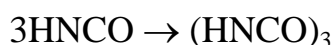
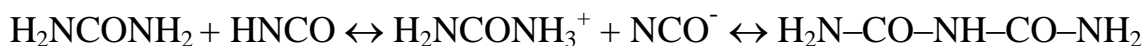
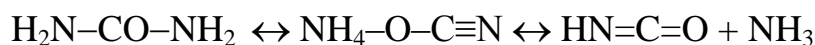
Карбамід проявляє властивості амідів (гідролізується, утворює солі) і аміну (алкілюється, ацилюється).

У розчині кислот і основ та нагріванні з водою карбамід *гідролізується* до NH_3 і CO_2 :

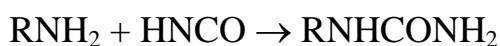


Карбамід утворює багато сполук, із яких практичне значення мають передусім аддукти із аліфатичними парафінами – *клатрати*, що використовуються для розділення лінійних і розгалужених аліфатичних вуглеводнів. Аліфатичні ланцюги парафіну в таких сполуках заповнюють канали, утворені молекулами карбаміду в кристалі.

Нагрітий до 150-170°C карбамід ізомеризується в *ціанат амонію* $\text{NH}_4\text{-O-C}\equiv\text{N}$, після чого розкладається на *амоніак* і *ізоціанову* кислоту HN=C=O , яка, взаємодіючи із карбамідом, утворює *біурет* (він з солями міді(II) в лужному середовищі утворює комплексні сполуки фіолетового кольору, біуретова реакція на білок, на пептидну групу -NH-CO-) 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:



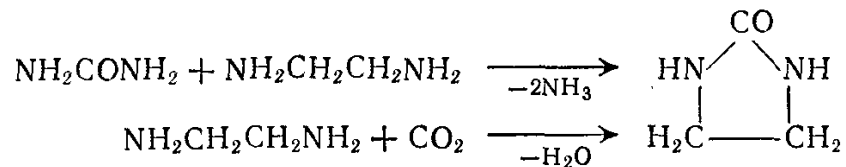
Ізоціанати мають велике значення для промислового синтезу.

При *нагріванні* карбаміду із гліколями і спиртами, починаючи від бутилового і вище, отримують уретани $\text{NR}_2\text{-CO-OR}'$ (естери карбамінової кислоти), і діуретани, які можуть служити вихідною сировиною для синтезу карбамідних смол. Реакцію прискорюють додаванням солей металів, наприклад, ацетату алюмінію, хлориду цинку і інших, а також іонів водню.

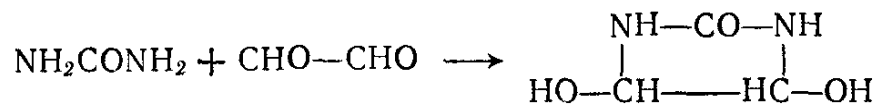
Деякі похідні карбаміду

Відомо багато похідних карбаміду, в яких заміщені один або два атоми водню. 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. Ці сполуки найчастіше використовуються для виробництва смол, апретів для тканин, і рідше – у виробництві лакових смол. Представляють інтерес реакції амінів із карбамідом, що дозволяють одержати амідні похідні, в тому числі ВМС.

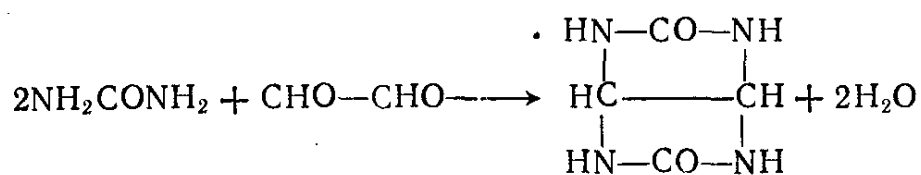
До них відносяться: *етиленкарбамід*, який одержують із етилендіаміну і карбаміду або CO_2 :



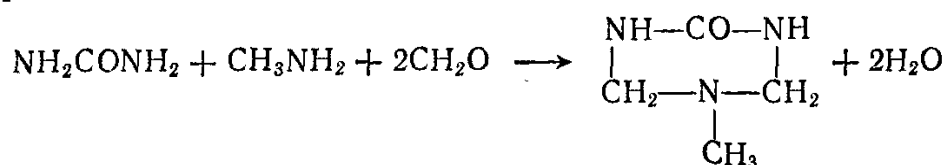
діоксіетиленкарбамід, який одержують з карбаміду і гліоксалу (діальдегід щавелевої кислоти):



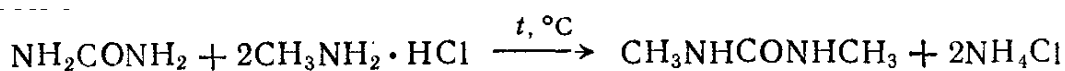
ацетилендикарбамід:



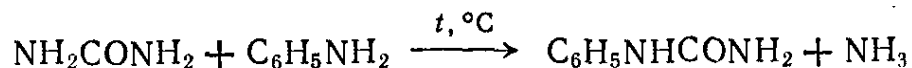
метилтриазон і інші алкілтриазони



диметилкарбамід:

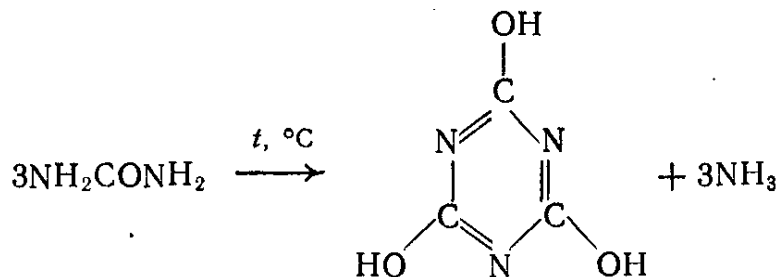


фенілкарбамід:

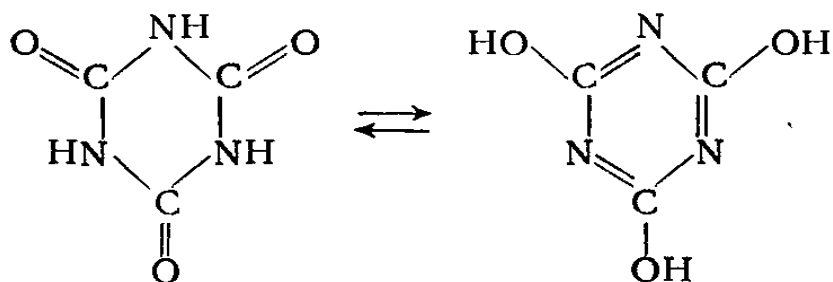


2. Ціанурова кислота.

Ціанурова кислота $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$ – безбарвна, кристалічна, неплавка сполука з температурою розкладу 320–360 °С. Її отримують термічним розкладом карбаміду періодичним або безперервним способом у присутності кислих сполук (H_2SO_4 , ZnCl_2 , NH_4Cl):



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



Ізоціанурова кислота

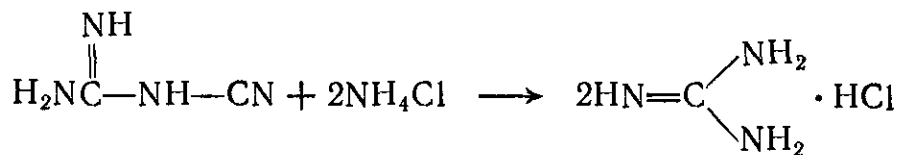
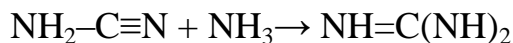
Ціанурова кислота

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.

3. Гуанідин.

Гуанідин – імін карбаміду – відкритий в 1861 р. Штрекером – одна з найсильніших органічних основ (типу KOH або NaOH), одновалентна, утворює гігроскопічні кристали, які легко поглинають вологу і CO_2 із повітря. Він

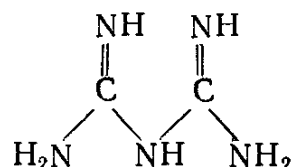
розчиняється у воді і спирті. У водному розчині частково гідролізується із утворенням карбаміду. Звичайно гуанідин застосовують у вигляді солей (нітрат, карбонат, хлорид), які добре розчиняються у воді і досить стабільні навіть під час кип'ятіння. Гуанідин у вигляді солі одержують сплавленням ціанаміду з амоніаком 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:

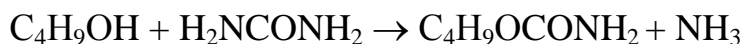


Застосування гуанідину для виробництва пластмас обмежене через високу гідрофільність отримуваних із нього смол. Солі гуанідину застосовуються як каталізатори і змащувальні речовини (наприклад, стеарат гуанідину).

4. Уретани і амід.

Бутилуретан $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCONH}_2$ 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):

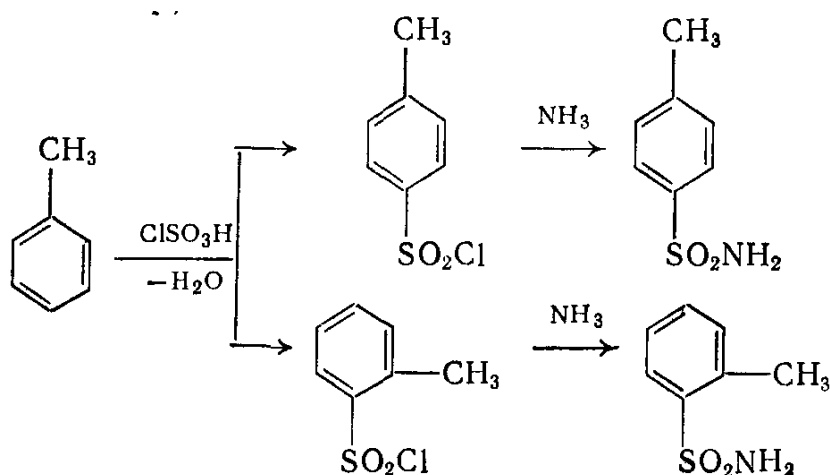


Бутилендіуретан $\text{H}_2\text{NCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}_2$ є безбарвною кристалічною сполукою із температурою плавлення 189 °С. Утворюється при нагріванні бутиленгліколя із карбамідом:



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

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.

5. Тіокарбамід.

Методи одержання

Тіокарбамід (діамід тіокарбонатної кислоти) 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 $\text{NH}_2\text{—C}\equiv\text{N}$ (амід ціанової кислоти – нітрилу карбонатної кислоти $\text{HO—C}\equiv\text{N}$, використовується для синтезу інших нітрогенвмісних сполук і як добриво) із сірководнем.

У водну суспензію ціанаміду кальцію $\text{Ca=N—C}\equiv\text{N}$ вводять CO_2 , оцтову кислоту 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 сублімацією у вакуумі. Застосовується для одержання полімерів, ліків, барвників.

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 циклоаліфатичними сполуками. З кислотами тіокарбамід утворює солі, але не так легко, як карбамід. Хімічна будова тіокарбаміду подібна до будови карбаміду.

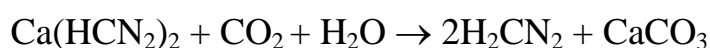
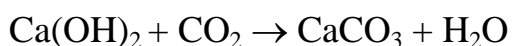
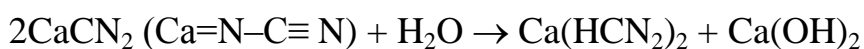
6. Диціандіамід.

Диціандіамід
$$\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}-\text{C}\begin{matrix} \text{=NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$$
 (димер ціанаміду, гуанілціанамід) є

сировиною для виробництва диціандіамідоформальдегідних смол, які мають обмежене застосування. Найбільше значення диціандіамід має як сировина для синтезу меламіну.

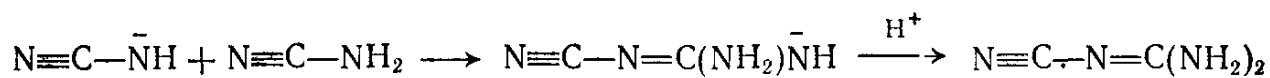
Методи одержання

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



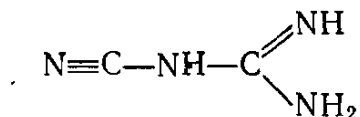
Фізичні і хімічні властивості

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:

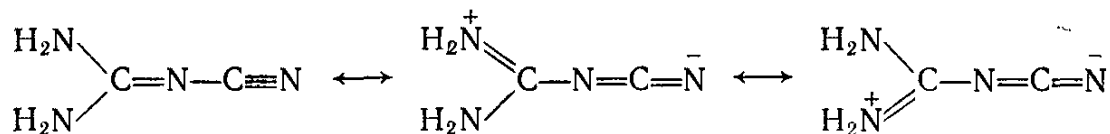


При 100 °С реакція протікає впродовж 25 хв. Продукт згущують у вакуумі, кристалізують, центрифугують і сушать.

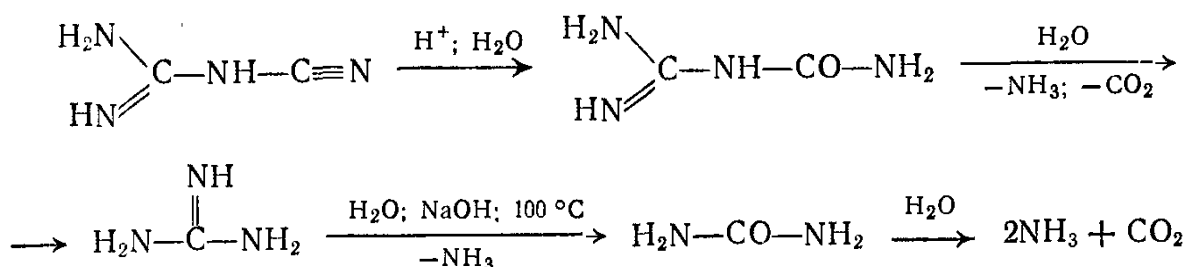
Класична структурна формула диціандіаміду :



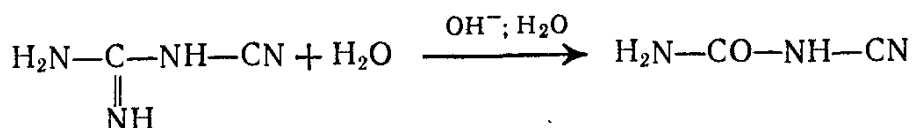
Рентгенівські дослідження підтвердили існування трьох резонансних структур:



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:



7. Меламін.

Методи одержання

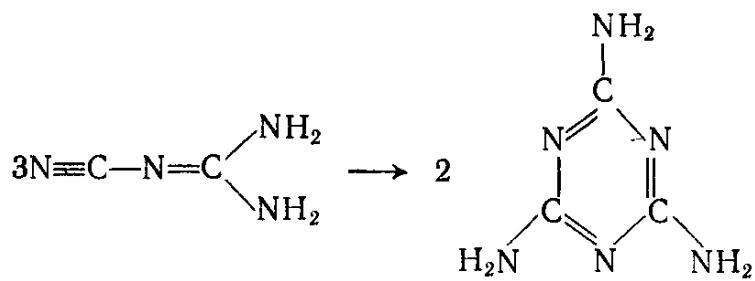
Уперше *меламін* був отриманий Лібіхом в 1834 р. при нагріванні хлориду амонію з роданідом калію. Практичний інтерес до нього зріс лише після 1940 р., коли був розроблений промисловий метод його виробництва із ціанаміду кальцію через диціандіамід, і він знайшов застосування у виробництві пластмас.

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:

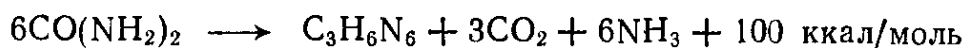
- методи без використання тиску, простіші за апаратурним оформленням, але використовуються рідко, бо ними отримують сильно забруднений продукт;
- методи з використанням тиску, якими отримують досить чисті продукти з великим виходом.

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), а також амоніаку. Збільшення виходу і чистоти меламіну досягають, проводячи реакцію при підвищеному тиску. Доцільно використовувати розчинники: наприклад, в метанолі, насиченому амоніаком, реакцію можна проводити при 150 °С і тиску 30 кгс/см². При використанні рідкого амоніаку 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:



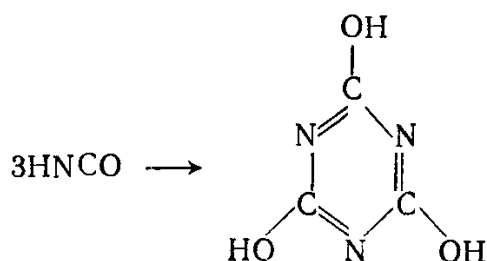
На першій стадії, після розплавлення, відбувається ізомеризація карбаміду в амоній ціанат $\text{NH}_4\text{-O-C}\equiv\text{N}$ з наступним розкладом за схемою:



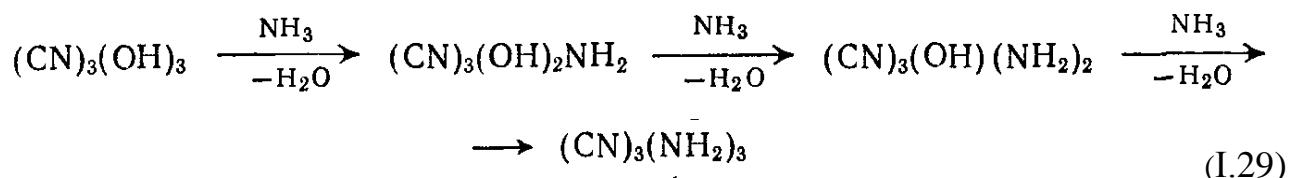
Ізоціанова кислота $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ взаємодіє із карбамідом, утворюючи біурет (амід алофанової кислоти $\text{H}_2\text{N-CO-NH-COOH}$):



Ця реакція, яка протікає в одному напрямі при низьких температурах, стає зворотною при температурі вище $200\text{ }^\circ\text{C}$. Ізоціанова кислота тримеризується в ціанурову кислоту:

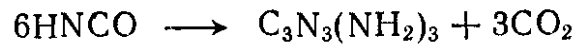


Ціанурова кислота при $250\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ під впливом амоніаку (виділяється під час реакції або вводиться додатково) перетворюється послідовно в амелід, амелін і меламін:



Вихід меламіну зменшується із збільшенням тривалості реакції і зростає з підвищенням тиску, досягаючи 97 %. Оптимальна температура реакції $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ при тиску $200\text{--}300\text{ кгс/см}^2$.

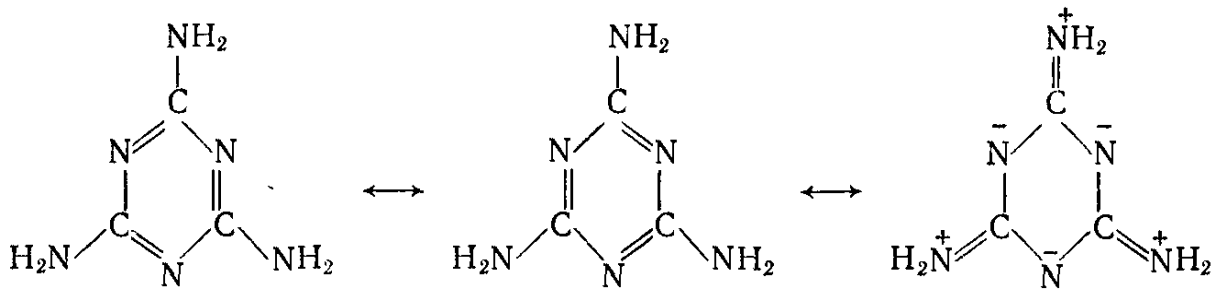
Розроблений безперервний метод синтезу меламіну з карбаміду без використання тиску. На першій стадії реакції (при $350\text{ }^\circ\text{C}$) в реактор вводять карбамід і амоніак. Реакція протікає в киплячому шарі, при цьому утворюється ізоціанова кислота. На другій стадії ізоціанову кислоту пропускають над каталізатором при температурі $450\text{--}470\text{ }^\circ\text{C}$, 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-триазин (триамід ціанурової кислоти). Всі зв'язки C–N в меламіні є рівнозначними, що свідчить про наявність резонансу між всіма структурами:



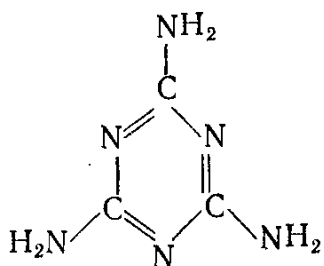
Структура меламіну у водному розчині змінюється із зміною рН середовища. В кислому середовищі меламін знаходиться в діаміноімінній формі.

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.

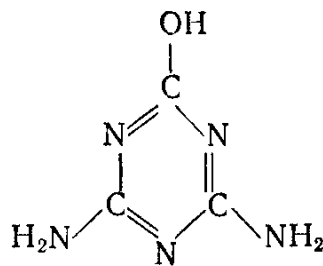
Для виробництва смол суттєво, щоб меламін містив по можливості мінімальну кількість домішок, і особливо продуктів гідролізу і дезамінування.

Продукти гідролізу і дезамінування меламіну

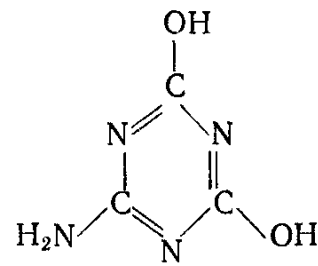
Під час *лужного гідролізу* меламіну, наприклад, при кип'ятінні його у водному розчині NaOH, аміногрупи заміщуються гідроксильними, і виділяється амоніак. При цьому утворюються *амелін* і невеликі кількості *амеліду*.



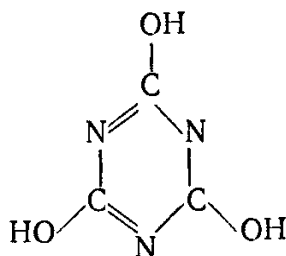
Меламін



Амелін



Амелід



Ціанурова кислота

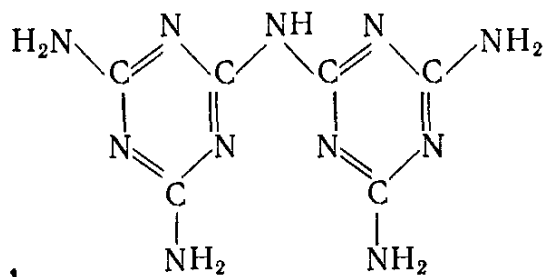
Амелін можна також отримати розплавленням суміші карбаміду з диціандіамідом (2:1) впродовж 1 год при температурі не вище за 170 °С і наступним розчиненням розплаву в 10 %-вому розчині NaOH; осад після нейтралізації 10 %-вою HCl фільтрують. Меламін, що випав в осад, відокремлюють, а при потребі очищують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

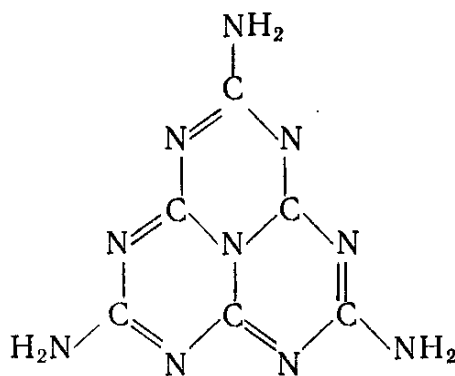
Ціанурова кислота утворюється при обережному окисненні меламіну, наприклад, азотною кислотою.

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

Мелам 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 мелам 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 мелам.

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

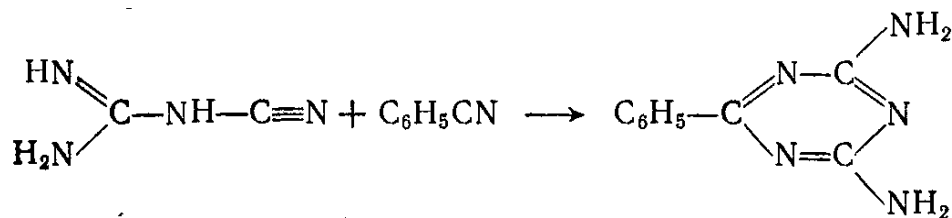
8. Гуанаміни.

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.

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.

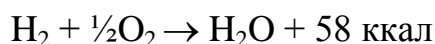
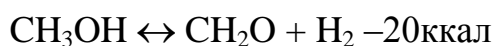
Методи одержання

Формальдегід переважно отримують каталітичним окисненням метанолу.

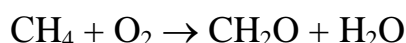
Реакція відбувається за схемою:



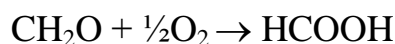
Насправді ця реакція складніша. При пропусканні суміші пари метанолу і повітря над каталізатором (мідь, срібло) при атмосферному тиску і температурі $\sim 600^\circ\text{C}$, відбувається дегідрогенізація метанолу, і водень, що відщепився, згорає:



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°C :



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:

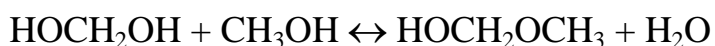


Цю реакцію прискорюють катіони Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} . Розчин, нейтралізований лугами, поступово знову перетворюється на кислий.

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

CH₂O. Звичайно застосовують другий спосіб, залишаючи в розчині формальдегіду частину метанолу. Тоді утворюються напівацеталі:



Ці сполуки нестабільні і легко розкладаються у міру видалення CH₂O із розчину.

Формалін випускається двох видів: 30 %-вий (30 ваг. %, або 33 об'ємн. % CH₂O) і 40 %-вий (36-37 ваг. %, або 40 об'ємн. % CH₂O). 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.

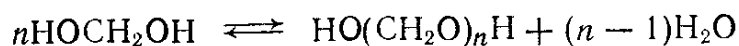
Все більш широке застосування знаходять для виробництва амінопластів безметанольні концентрати формальдегіду, стабілізовані карбамідом або іншими аміносполуками, наприклад, так званий концентрат UF–85 – в'язка рідина, що містить 59 % формальдегіду, 26 % карбаміду і 15 % H₂O з рН 6,5–7,5. Карбамід зв'язує 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 метиленгліколів з утворенням лінійних полімерів формальдегіду, які виділяються у вигляді осаду:

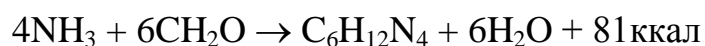


Полімери є безколірними речовинами із характерним запахом формальдегіду. Нижчі поліоксиметиленгліколи (із ступенем поліконденсації до $n=8$) мають температуру плавлення 80–120 °С, при нагріванні легко піддаються деполімеризації, переходячи знову в розчин. При довгому зберіганні, особливо в сухому стані,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

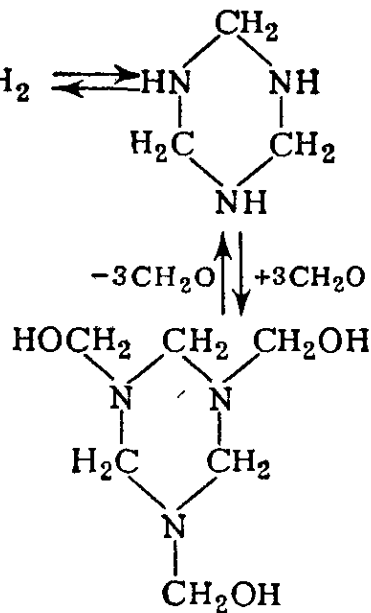
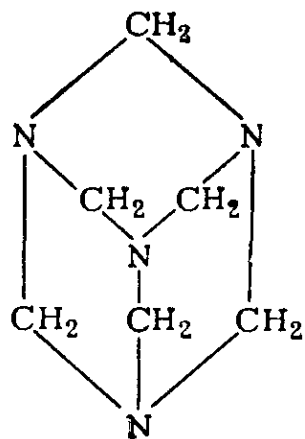
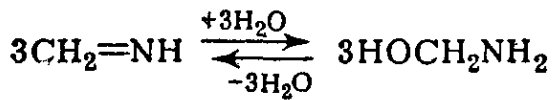
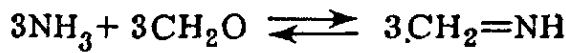
Суміш поліоксиметиленгліколей різного ступеня поліконденсації ($n=8$ –100) носить назву параформальдегід. При нагріванні в закритому об'ємі він плавиться при 120–170 °С, повільно розчиняється навіть в гарячій воді. Розчинення можна прискорити, добавляючи невеликі кількості лугів. Параформальдегід інколи 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.

3.10. Гексаметилентетрамін.

З формальдегіду у великій кількості отримують уротропін. Гексаметилентетрамін $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, (уротропін) – це кристалічна, добре розчинна у воді речовина із солодкуватим присмаком, що сублимується при нагріванні. Він утворюється при екзотермічній реакції аміаку із формальдегідом:

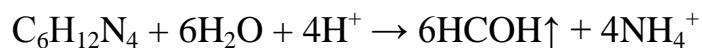


Реакція проходить в декілька стадій:



Уротропін є слабким третинним аміном. Застосовується при виробництві пластичних мас – як стабілізатор або компонент стабілізаторів для амінопластів, ліків, вибухівки.

У присутності кислот або акцепторів формальдегіду він гідролізує з виділенням CH_2O :



При застосуванні солей амонію як затверджувачів у присутності CH_2O утворюються проміжні продукти і метиламін.

Висновки.

1. Розглянуто методи одержання, фізичні та хімічні властивості речовин, які використовуються в якості сировини для одержання амінопластів.
2. Основними аміноскладниками смол є карбамід і меламін. Інші аміносполуки, як наприклад, бензогуанамін, диціандіамід вживаються в обмеженому об'ємі.
3. Як альдегід найчастіше використовують формальдегід.

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., Мирошниченко С.Н., Свиткина 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. Сировина для одержання аміноолігомерів.
2. Властивості формальдегіду і його водних розчинів. Стабільність розчинів формальдегіду.
3. Властивості безметанольних концентратів та полімерів формальдегіду.
4. Умови одержання і властивості продуктів гідролізу і дезамінування мелаїну. Можливість використання їх як сировини для синтезу амінопластів.
5. Використання одно- і двозаміщених похідних сечовини як сировини для виробництва амінопластів.
6. Одержання, структура та властивості диціандіаміду. Використання для синтезу амінопластів. Наведіть формулу диціанодіамідоформальдегідної смоли.
7. Основні методи одержання мелаїну. Вимоги до мелаїну як сировини для синтезу мелаїноформальдегідних смол.
8. Фізичні і хімічні властивості сечовини. Вимоги до сечовини як сировини для синтезу амінопластів.
9. Одержання та властивості гуанамінів. Використання для синтезу амінопластів.
10. Методи одержання та властивості гексаметилентетраміну. Його роль у синтезі амінопластів.

