

## **Лекція 4.**

**Тема.** Будова продуктів конденсації карбаміду з формальдегідом.

**Мета.** Розгляд залежності утворення різних типів продуктів реакцій конденсації карбаміду з формальдегідом від умов проведення реакції, їх будови і властивостей.

**Вступ.** Будова продуктів поліконденсації карбаміду з формальдегідом є предметом багаточисленних досліджень. Вона є складною і залежить від багатьох факторів, в тому числі у значній мірі від чистоти і мольного співвідношення реагентів, температури і рН середовища.

### **План.**

1. Основні типи карбамідоформальдегідних олігомерів.
2. Фізико-хімічні властивості і структура карбамідних смол.

### **Зміст лекції.**

#### **1. Основні типи карбамідоформальдегідних олігомерів.**

Під час проведення конденсації утворюються такі **типи** карбамідоформальдегідних олігомерів:

- 1) первинні продукти поліконденсації карбаміду з формальдегідом і їх похідні;
- 2) метиленкарбаміди;
- 3) високомолекулярні олігомери – власне карбамідні смоли;
- 4) зшиті смоли.

Розглянемо їх будову і властивості.

##### **1. Первинні продукти поліконденсації карбаміду з формальдегідом.**

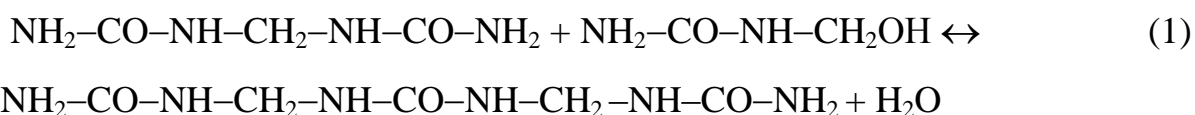
Продукти конденсації, що утворюються на початкових стадіях, наприклад метилендикарбамід  $\text{CH}_2(\text{NHCONH}_2)_2$ , можуть приєднувати формальдегід з утворенням метилольних похідних, здатних до подальшої конденсації. Швидкість приєднання  $\text{CH}_2\text{O}$  до метилендикарбаміду така ж, як швидкість

взаємодії карбаміду з формальдегідом, і теж залежить від концентрації йонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . Ця реакція також є бімолекулярною і її енергія активації складає 15 ккал/моль.

При 30 °С в слаболужному середовищі метилендикарбамід утворює моно- ди-, три- і тетраметилольні похідні. Пента- і гексаметилольні похідні утворюються тільки при температурі вище 60 °С та в сильнолужному середовищі.

Так само диметилентрикарбаміди в сприятливих умовах утворюють пентаметилолпохідні, і лише в жорсткіших умовах відбувається подальше заміщення.

Реакція конденсації метилендикарбаміду з монометилолкарбамідом є бімолекулярною, її швидкість наближається до швидкості реакції монометилолкарбаміду з карбамідом і залежить від концентрації йонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

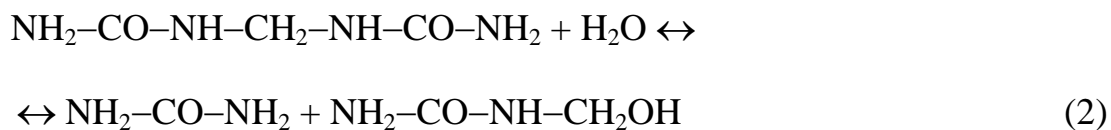


Швидкості реакції взаємодії формальдегіду з аміногрупами і реакції конденсації метилольних груп з аміногрупами, що протікають з утворенням метиленових зв'язків, майже не залежать від кількості залишків карбаміду в реагуючій молекулі. І навпаки, із збільшенням довжини макромолекули зростає швидкість її гідролізу (збільшується число міжмолекулярних зв'язків, схильних до гідролізу).

Як реакція приєднання формальдегіду, так і конденсація метилольних груп є реакціями зворотними, які в ідеальних або наближених до них умовах (малі концентрації, велика тривалість реакції) протікають аж до досягнення стану рівноваги.

Швидкості реакцій приєднання і конденсації залежать від концентрації реагентів, рН і температури реакційного середовища. При великих концентраціях реагентів рівновага зміщується в напрямку утворення смол, можуть навіть відбуватися процеси практично незворотні (випадання осаду, зшивання). Ці ж самі реакції при менших концентраціях є зворотними.

Швидкість гідролізу метиленових зв'язків обернено пропорційна швидкості їх виникнення, наприклад, гідроліз метилендикарбаміду:



є мономолекулярною реакцією з енергією активації 19,5–20,8 ккал/моль, що каталізується тільки іонами  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Швидкість її при рН 3–5 пропорційна концентрації іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ . У 0,1 М розчині в стані рівноваги дисоціації піддається приблизно 2 % метилендикарбаміду.

## 2. Метиленкарбаміди.

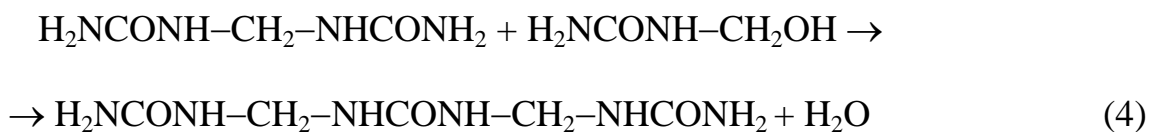
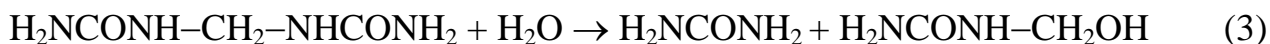
Найбільший інтерес у дослідників викликали продукти конденсації карбаміду з формальдегідом у сильнокислому водному середовищі. При взаємодії карбаміду з формальдегідом в сильнокислому середовищі або при досить низькому мольному співвідношенні (наприклад, 1:1), коли кількість формальдегіду недостатня для зшивання, при рН < 7 всі виниклі метилольні групи реагують з утворенням метиленових зв'язків. При цьому утворюються нерозчинні **метиленкарбаміди**, що осідають з розчину у вигляді аморфного осаду.

Всі метиленкарбаміди мають **лінійну** будову і **низьку** молекулярну масу, тому що через низьку розчинність вони осідають ще до моменту досягнення великої молекулярної маси. ММ переважно відповідає масі від тетраметиленпентакарбаміду до гептаметиленоктакарбаміду (у виняткових випадках досягаючи ММ декаметиленундекакарбаміду).

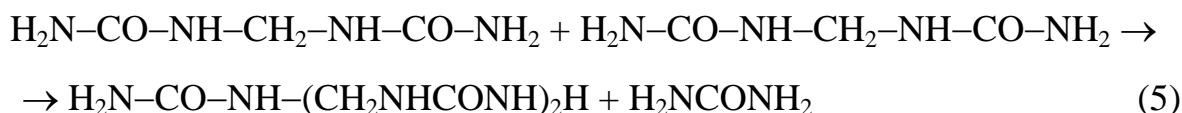
Метиленкарбаміди з довгими ланцюгами можна одержати тільки в певних умовах – при нагріванні параформальдегіду з карбамідом при мольному співвідношенні Ф:К=1:1 і видаленні реакційної води. Залежно від умов отримання метиленкарбаміди можуть бути кристалічними або аморфними.

При нагріванні низькомолекулярних метиленкарбамідів в кислому водному розчині спостерігається **цікаве явище** зростання ступеня їх поліконденсації. В цьому випадку має місце **комплексна реакція гідролізу з**

відщепленням монометилкарбаміду, його конденсація із рештою кількості метилкарбаміду і утворення полімеру з більшою ММ, наприклад:



Разом з вказаною вище реакцією протікає також реакція **крекінгу** молекул метилдикарбаміду під впливом кислоти. Зв'язки  $-\text{CH}_2\text{-NH}-$  в молекулі метилкарбамідів сильно поляризовані, тому можуть бути легко розірвані безпосередньо групами  $-\text{NH}_2$  інших молекул метилдикарбаміду (крекінг) або групами  $-\text{OH}$  води (гідроліз).



У розведених розчинах найбільш вірогідний гідроліз, в концентрованих – крекінг.

### 3. Карбамідні смоли.

Основний метод дослідження будови карбамідних смол був розроблений Цигайнером, – це так зване ксиленольне розщеплення. Цей метод дозволяє відокремлювати третинний атом азоту від вторинного в карбамідній смолі і ідентифікувати уранові кільця. Він дає можливість розрізняти лінійну і розгалужену структури в молекулі смоли.

Незатверджені карбамідоформальдегідні смоли незалежно від способу їх отримання мають **лінійну структуру**, наприклад:



Ці лінійні молекули залежно від умов одержання не мають жодної або мають одну чи дві кінцеві групи  $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ , що зумовлюють їх розчинність у воді. При великому надлишку формальдегіду можуть бути метилільовані також деякі іміногрупи.

Бехер, вивчаючи інфрачервоний спектр метилкарбаміду і його метилільних похідних, виявив, що в молекулах смоли, що містять більше 5

залишків карбаміду, може виникнути **розгалуження**. Це пояснюється тим, що із зростанням довжини ланцюга збільшується число вторинних груп  $-NH-$ , внаслідок чого зростає ймовірність утворення метиленового зв'язку при реакціях цих груп, а не кінцевої аміногрупи  $-NH_2$ , незважаючи на те, що остання набагато більш реакційноздатна від імінної. У незатвердженій смолі цих розгалужень виникає дуже невелика кількість.

Після того, як в молекулі смоли будуть задіяні всі метилольні групи, які не тільки зумовлюють її розчинність у воді, але і завищують результати визначення молекулярної маси через асоціації, залишається **“скелет”** із залишків карбаміду, зв'язаних метиленовими або диметиленетерними містками. Цей полімер **практично нерозчинний** в більшості розчинників, що пояснюється дією полярних факторів амідокислотних груп. Тільки Штаудінгер (Герман, німецький хімік, лауреат Нобелівської премії) знайшов розчинники для таких незшитих полімерів карбаміду, що не містять метилольних груп, – концентровані водні розчини броміду і йодиду літію, перхлорат магнію і розчини йодиду літію в ацетонітрилі, метанолі і етанолі. Це дозволило визначити молекулярну масу карбамідних смол криоскопічним методом і провести в'язкісні виміри в умовах, коли не відбувається асоціація і сольватація метилольних груп смоли. Результати всіх вимірів приводять до однозначного висновку про те, що карбамідні смоли мають на кожній стадії реакції лінійну будову, а їх ступінь поліконденсації, як правило, не перевищує 7-8.

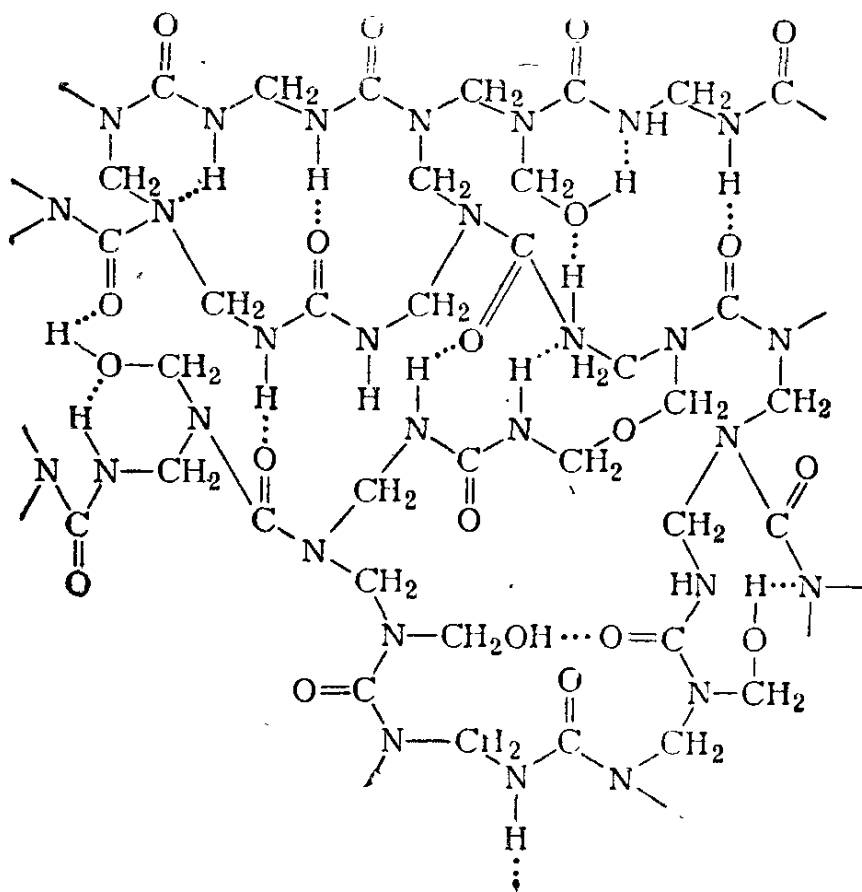
#### 4. Зшиті смоли.

При підвищенні температури або зміні рН лінійні карбамідні смоли можуть піддатися подальшій поліконденсації. При перебігу цієї реакції в розчині карбамідної смоли, що містить незначну кількість метилольних груп, слід розрізняти **два типи конденсації**.

**Перший тип:** в результаті реакції метилольних груп утворюються міжмолекулярні зв'язки, ступінь метилолування молекул знижується настільки, що смола стає гідрофобною і виділяється із розчину у вигляді осаду відносно

невеликої молекулярної маси. Продукти, що виділяються, є метиленкарбадами.

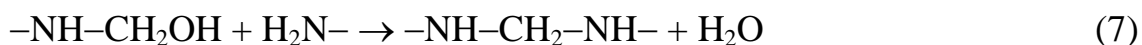
**Другий тип:** при достатньо високому мольному співвідношенні реагентів, незважаючи на подальшу поліконденсацію, ступінь метилолування смоли зберігається досить високим, що зумовлює її розчинність. Поліконденсація, і особливо реакції іміногруп, призводять до розгалуження, а потім до зшивання смоли. В'язкість в кінцевій стадії перед желатинізацією зростає дуже швидко. Утворюється драглистий гель, в якому поліконденсація може відбуватися далі із виділенням води і формальдегіду. Однак завжди залишається певне число метилольних груп, що непрореагували. Структуру зшитої смоли, одержаної при великому мольному співвідношенні реагентів, можна представити таким чином:



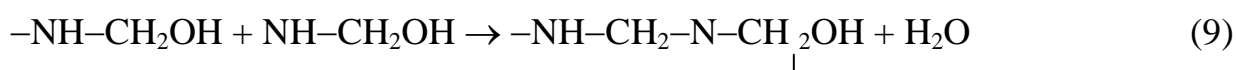
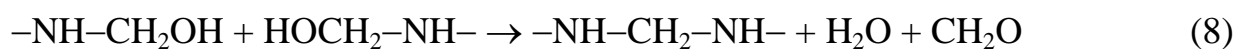
В залежності від мольного співвідношення реагентів і рН співвідношення числа метиленових і диметиленетерних зв'язків різне. Затверджені смоли *нерозчинні і абсолютно аморфні*.

В безводній смолі реакція зшивання також призводить до виникнення подібних структур, однак при менших мольних співвідношеннях. При цьому утворюються виключно метиленові зв'язки.

Вивчаючи механізм затвердження метилолкарбаміду виявили, що при затвердженні монометилолкарбаміду при 100–140 °С протікає головним чином така реакція:



При затвердженні суміші моно- й диметилолкарбаміду при цій же температурі йдуть також реакції:



При затвердженні в тих же умовах диметилолкарбаміду, крім двох останніх протікає також реакція:



Якщо мольне співвідношення  $\text{CH}_2\text{O}$  і карбаміду **менше 1:1**, зшивання **не відбувається**.

При дальшому нагріванні затверджених карбамідних смол розщепленню піддаються спочатку вільні метилольні групи, потім алкоксильні і метиленові (останні спричиняють деструкцію смоли), і, накінець, при 200–240 °С розриваються зв'язки  $\text{C}-\text{N}$  в молекулі карбаміду.

## 2. Фізико-хімічні властивості і структура карбамідних смол.

Карбамідні смоли представляють собою *в'язкі розчини*. Розчинність смолам надають функціональні групи – метилольні або алкоксильні. Від числа цих груп залежить ступінь розчинення смоли, а від їх природи – характер розчинності. Так, ступінь метилолування зумовлює розчинність смоли у воді, а число і вид алкоксильних груп – її розчинність у спиртах.

Смола містить фракції з різною розчинністю, співвідношення яких залежить від умов отримання смоли. Всі ці фракції взаємно розчинні. Більш гідрофобні фракції **солюбілізуються** більш гідрофільними фракціями, і

навпаки. У випадку зменшення концентрації гідрофільних фракцій (наприклад, шляхом розведення), розчинність гідрофобних фракцій у водному розчині зменшується, і може статися їх осадження.

Зворотню залежність можна спостерігати в розчинах в органічному розчиннику гідрофобних етерифікованих смол, в яких гідрофільні фракції стабілізовані гідрофобними.

На ці залежності великий вплив справляє температура. Із підвищенням температури зростають числа помутніння – відношення об'єму осаджувача до об'єму смоли – які є мірою ступеня поліконденсації і метилолювання немодифікованих смол і мірою етерифікації етерифікованих.

Отримання продукту із значним вмістом гідрофобної фракції можливе тільки при мольному співвідношенні Ф:К менше 2:1 і при низькому рН.

Карбамідні смоли не належать до колоїдів. Їх дуже велика в'язкість пояснюється **сольватацією** молекул смоли молекулами розчинника і **асоціацією** молекул смоли між собою. Молекулярна маса карбамідних смол не перевищує 700 і лише у випадку бутильованих смол досягає 800–1500. Сольватація і асоціація смоли відбувається в результаті утворення водневих зв'язків. Встановлено, що практично всі активні атоми водню карбамідної смоли зв'язані водневими зв'язками або з розчинником (при проведенні реакції в полярному розчиннику, наприклад, у воді чи спирті), або з функціональними групами смоли в неполярному розчиннику чи в 100 %-вій смолі. Водневі зв'язки утворюють атоми водню груп  $-NH-$ ,  $-NH_2$  і  $-CH_2OH$ .

Водневі зв'язки справляють великий вплив на такі властивості смоли, як **в'язкість і стабільність**.

В'язкість смоли залежить від двох факторів: ступеня поліконденсації смоли і вмісту в ній метилольних груп, які утворюють водневі зв'язки. Вплив обидвох цих факторів на в'язкість смоли, особливо немодифікованих, які містять багато метилольних груп, рівнозначний. Вплив іміногруп, які також можуть утворювати водневі зв'язки, дуже незначний.

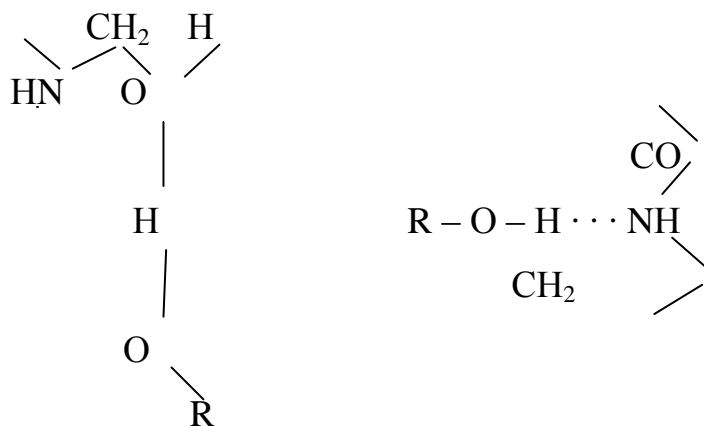


Великий вплив на в'язкість розчину смоли справляє природа розчинника. Водні і спиртові розчини, в яких молекули розчинника сольватують молекули смоли, мають меншу в'язкість, ніж розчини в так званих поганих розчинниках, чи в таких, молекули яких утворюють більше одного водневого зв'язку.

Стабільність смоли, тобто стійкість до дії зовнішніх умов, залежить перш за все від швидкості поліконденсації, від протікаючих паралельно реакцій приєднання формальдегіду, естерифікації і відщеплення реакційноздатних груп, а також від фізико-хімічних процесів, які викликають випадання осаду.

Смола стабілізується протондонорними розчинниками, особливо водою і спиртом, так як утворює з ними водневі зв'язки. Ця стабілізація є результатом блокування атомів Нітрогену і Оксигену молекулами розчинника, що утворюють з ними водневі зв'язки, і відносно слабо виражена. Але вона тим більша, чим більший радикал, зв'язаний з групою –ОН, який приєднює атом Оксигену чи Нітрогену.

Стабілізацію атомів Оксигену (гідроксильного і алкоксильного) та Нітрогену утворенням водневого зв'язку з гідроксильними групами розчинника чи смоли можна представити так:



Аналогічно стабілізують смолу гліколі (зокрема, метиленгліколь) і розчинники, що містять групу –NH–.

Спостерігається також **самостабілізація** молекул смоли в результаті утворення внутрішньо- і міжмолекулярних водневих зв'язків. Самостабілізація призводить до того, що легко утворюються концентровані розчини смоли в розчинниках, які погано змішуються з нею, а при подальшому розведенні

такими ж розчинниками відбувається розділення фаз або осадження смоли з розчину.

Більш ефективна **стабілізація** в результаті **етерифікації** метилольних груп смоли спиртами.

### **Висновки.**

1. В результаті конденсації метилольних похідних карбаміду утворюються такі **типи** карбамідоформальдегідних олігомерів:

1) первинні продукти поліконденсації карбаміду з формальдегідом і їх похідні;

2) метиленкарбаміди;

3) високомолекулярні олігомери – власне карбамідні смоли;

4) зшиті смоли.

2. Швидкості реакції взаємодії формальдегіду з аміногрупами і реакції конденсації метилольних груп з аміногрупами, що протікають з утворенням метиленових зв'язків, майже не залежать від кількості залишків карбаміду в реагуючій молекулі. І навпаки, із збільшенням довжини макромолекули зростає швидкість її гідролізу (збільшується число міжмолекулярних зв'язків, схильних до гідролізу).

3. При взаємодії карбаміду з формальдегідом в сильнокислому середовищі або при досить низькому мольному співвідношенні при  $\text{pH} < 7$  всі виниклі метилольні групи реагують з утворенням метиленових зв'язків – утворюються нерозчинні метиленкарбаміди, що осідають з розчину у вигляді аморфного осаду.

4. Незатверджені карбамідоформальдегідні смоли незалежно від способу їх отримання мають лінійну структуру, їх ступінь поліконденсації, як правило, не перевищує 7-8.

5. Затверджені смоли нерозчинні і абсолютно аморфні. Якщо мольне співвідношення  $\text{CH}_2\text{O}$  і карбаміду менше 1:1, зшивання не відбувається.

6. Розчинність смолам надають функціональні групи – метилольні або алкоксильні: ступінь метилолування зумовлює розчинність смоли у воді, а число і вид алкоксильних груп – її розчинність у спиртах.

### **Література.**

1. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласты. – М.: Химия, 1972. – 344 с.
2. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і меламіноформальдегідні олігомери. – Івано-Франківськ: «Плай», 2008. – 156 с.
3. Кучерявый 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. Наведіть умови одержання і характеристику різних типів карбамідоформальдегідних олігомерів.
2. Умови одержання і властивості первинних продуктів поліконденсації карбаміду з формальдегідом. Наведіть кілька прикладів даних сполук.
3. Умови утворення, будова і властивості метиленкарбамідів. Наведіть кілька прикладів даних сполук.
4. Будова і властивості незатверджених карбамідоформальдегідних смол.
5. Наведіть формулу затвердженої карбамідоформальдегідної смоли (фрагмент) і назвіть її властивості.
6. Які зв'язки забезпечують зшивання у безводній карбамідоформальдегідній смолі?

7. Яку молекулярну масу мають немодифіковані і модифіковані карбамідоформальдегідні смоли?

8. Поясніть, чим зумовлені такі властивості карбамідних смол як розчинність у воді, сольватація, асоціація, в'язкість.

9. Способи стабілізації КФС протонодонорними розчинниками.

10. Поясніть, як забезпечується самостабілізація карбамідоформальдегідних смол.

