

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

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Аміноформальдегідні полімери”

Лабораторна робота №1

Синтез карбамідоформальдегідної смоли
з карбаміду і формаліну

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № 11 від “6” травня 2021 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

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

Івано-Франківськ
2021

Основна мета даних методичних вказівок – сприяти практичному засвоєнню студентами теоретичного курсу, набуття ними навиків у проведенні синтезу, фізико-механічних випробувань та експериментальних досліджень аміноформальдегідних олігомерів (смола).

Теоретична частина роботи містить відповідний теоретичний матеріал і опрацьовується студентами, в основному, самостійно. Практична частина включає лабораторну роботу, при виконанні яких студент ознайомлюється з обладнанням, технікою виконання аналізу. Особлива увага приділяється описанню техніки хімічного експерименту, розгляду умов проведення реакцій, методикам визначення, правилам та способам розрахунків.

Порядок виконання робіт.

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику апаратури, приладів, методику виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методику її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання теорії і хімізму процесу, обладнання, і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту.
7. Скласти після виконання практичної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

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.

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

Робота з леткими, токсичними речовинами (формалін, аміак), 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.

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

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%), марганцевокислого калію (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 аміаку.

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:** синтез карбамідоформальдегідної смоли з карбаміду і формаліну з поетадійним додаванням карбаміду.
- 2. Мета:** одержати низькотоксичну карбамідоформальдегідну смолу, використовуючи водний розчин формальдегіду, поетадійне внесення карбаміду та різні каталізатори.

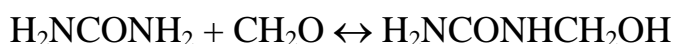
3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

- 1) карбамід;
- 2) 37%-вий водний розчин формальдегіду;
- 3) 10 %-вий розчин натрію гідроксиду;
- 4) 20%-вий розчин амоній хлориду;
- 5) 10%-вий розчин мурашиної кислоти HCOOH;
- 6) бура (натрію тетраборат);
- 7) чотиригорла колба (на 250 см³);
- 8) мішалка із затвором;
- 9) термометр до 150 °С;
- 10) прямиий холодильник;
- 11) крапельна лійка;
- 12) піпетка (на 10 см³);
- 13) рН-метр;
- 14) прилад для дистиляції при пониженому тиску;
- 15) конічна колба (на 50 см³);
- 16) водяна лазня;

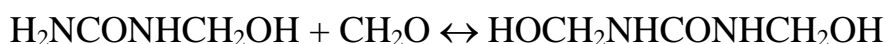
4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Реакції синтезу КФС

В промисловості при синтезі КФС оптимальним вважається мольное співвідношення карбаміду з формальдегідом в межах 1:1,3 - 1:1,8. У зв'язку з цим практичне значення мають реакції утворення моно- і диметилкарбаміду:



монометилкарбамід

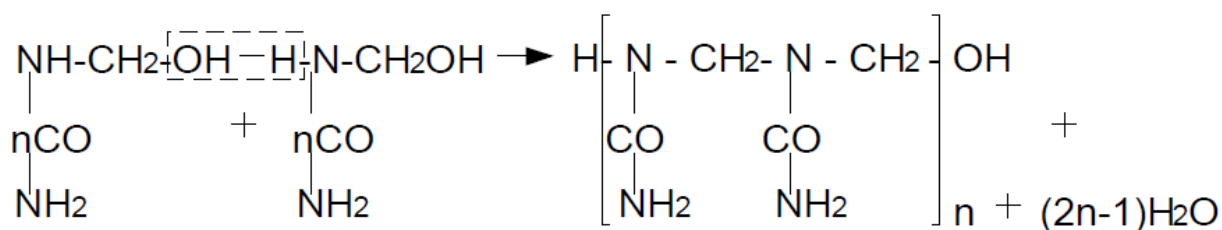


диметилкарбамід

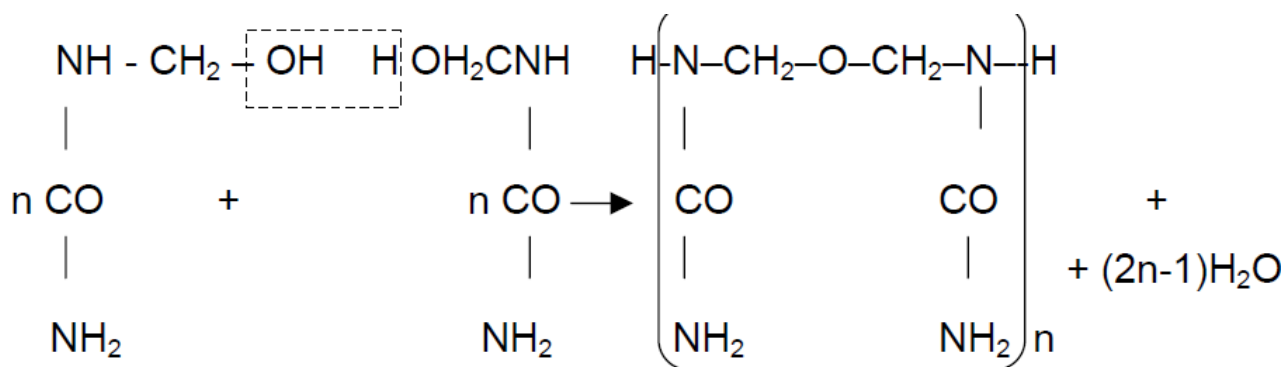
Істотний вплив на процес синтезу спричинює кислотність або лужність конденсаційного розчину.

При поліконденсації в кислому середовищі (рН 1 ... 4) метилолкарбамід відщеплює воду і утворює нестійкі метиленкарбаміди, що перетворюються в неплавкі і нерозчинні полімери, які випадають з розчину. У сильнолужному середовищі (рН 11 ... 13) з карбаміду і формальдегіду, незалежно від їх співвідношення, навіть у розведених розчинах утворюється монометилолкарбамід.

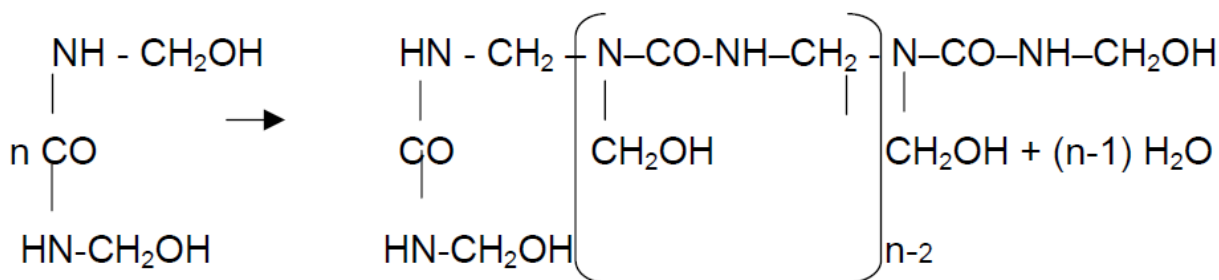
У нейтральному і слаболужному середовищі залежно від співвідношення вихідних мономерів утворюються, в основному, моно-і диметилолкарбаміди. Надалі молекули метилолкарбаміду вступають у взаємодію між собою з утворенням розчинного низькомолекулярного полімеру (олігомеру) лінійної будови з метиленовими зв'язками (- CH₂-) :



Також утворюються і диметиленетерні зв'язки (- CH₂- O - CH₂-):



При подальшій конденсації отримують лінійні і лінійно-циклічні олігомери:

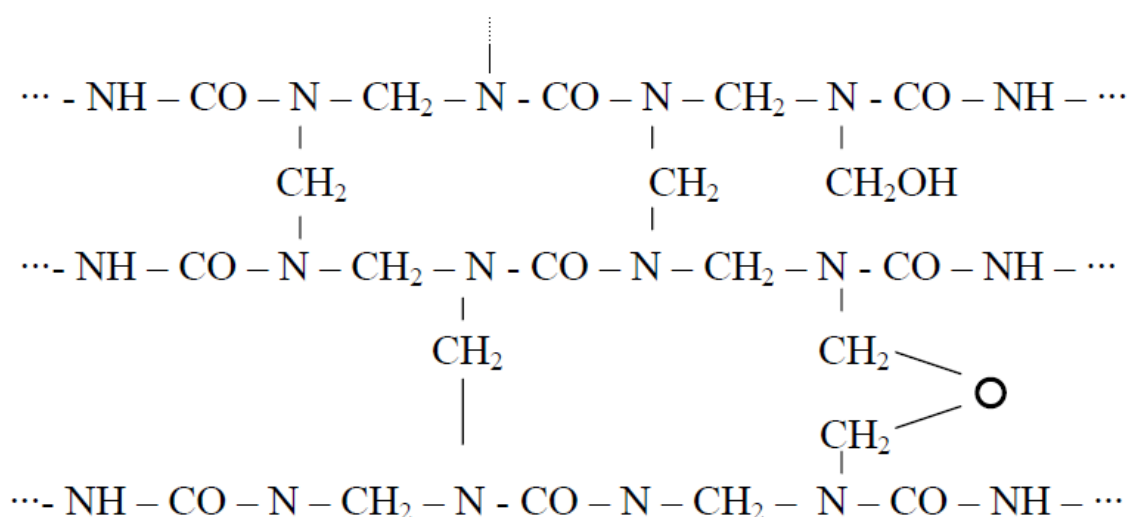


Момент закінчення поліконденсації визначають за ступенем суміщення олігомеру з водою або за досягненням в олігомері певної кількості метилольних

груп, а іноді за швидкістю затвердження утворених при поліконденсації продуктів. Продукти взаємодії карбаміду з формальдегідом 45-50%-вої концентрації мають малу ступінь поліконденсації і їх використовують тільки в якості просочувальних складів. Для отримання олігомерів, що володіють необхідними властивостями смоли, продукти конденсації піддають вакуумуванню, в результаті чого поліконденсація вихідних низькомолекулярних продуктів протікає більш глибоко, видаляється частина води і непрореагованого формальдегіду, метанол та інші продукти.

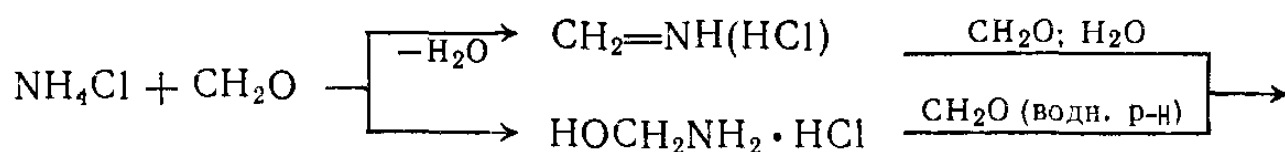
4.2. Каталізатори поліконденсації КФС.

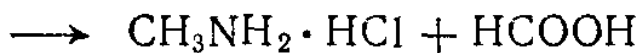
КФС затверджується у присутності затверджувача (каталізаторів) при кімнатній температурі або при нагріванні, якщо вони містять вільні метилольні групи. Процес затвердження – утворення поперечних метиленових і диметиленефірних зв'язків між макромолекулами в результаті взаємодії метилольних груп $-CH_2OH$ між собою і воднем амідної групи – можна уявити за схемою:



В якості каталізаторів затвердження використовують органічні (щавелеву, молочну, лимонну) або неорганічні (сульфатну, фосфорну, хлоридну кислоти), амонієві солі сильних кислот – NH_4Cl , $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, частіше амоній хлорид, рідше – амоній фосфат.

Перевагою солей – латентних (прихованих) каталізаторів – є поступове, а не моментальне зниження рН середовища:





4.3. Вплив мольного співвідношення реагентів і рН на якість КФС.

Якість карбамідоформальдегідної смоли залежить від умов проведення реакції конденсації карбаміду з формальдегідом.

Від мольного співвідношення формальдегіду і карбаміду в великій мірі залежить будова продуктів конденсації формальдегіду і карбаміду, в'язкість, стабільність і життєздатність смоли. Однією з найважливіших умов отримання смол, що мають задовільні клеючі властивості, є визначене співвідношення карбаміду і формальдегіду. При невдало підбраному співвідношенні реагентів, зокрема, занадто низькому, смоли отримуються пастоподібними, з низьким вмістом метилольних груп в смоляній основі і великим вмістом їх в готовій смолі після доконденсації, а це в кінцевому рахунку стало причиною того, що дана смола володіє поганими клеючими властивостями і не витримує необхідного терміну зберігання.

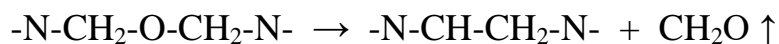
Карбамід в процесі синтезу КФС доцільно додавати в 2 стадії:

- на стадії кислої конденсації для утворення метиленових похідних карбаміду – лінійних молекул смоли (початкове мольне співвідношення компонентів);
- на кінцевій стадії синтезу смоли – лужній доконденсації – для отримання метилольних похідних карбаміду, що надають смолі розчинності, необхідної в'язкості та стабілізують її (друге введення карбаміду).

Якщо додано недостатньо карбаміду на стадії доконденсації, тобто мольне співвідношення Ф : К високе, отримується стабільна смола, але вміст вільного формальдегіду в ній досить великий. В протилежному випадку смола має низьку стабільність і є більш гідрофобною, так як співвідношення занижене для утворення достатньої кількості метилольних груп в результаті реакції приєднання формальдегіду до карбаміду. Найкращим кінцевим мольним співвідношенням на стадії лужної доконденсації для отримання високоякісної низькотоксичної смоли є Ф : К = 1,1 : 1.

В залежності від величини рН змінюються напрямок і швидкість реакції поліконденсації карбаміду і формальдегіду, а також властивості готового продукту. Масова частка вільного формальдегіду в кінцевій смолі знижується при зменшенні рН реакції. Але надмірне зниження рН викликає різке прискорення реакції конденсації, йде інтенсивна реакція утворення метилольними групами міжмолекулярних зв'язків, зшивка, внаслідок чого смола стає надто в'язкою. Тому оптимальним значенням рН є 4,3-4,5. Крім того, реакцію кислої конденсації доцільніше проводити при рН = 4,3-4,8 для того, щоб частка метилольних груп була досить висока при мінімізації вмісту диметиленефірних груп в олігомері. Диметиленефірні зв'язки утворюються як в

нейтральному чи лужному середовищі, так і разом з метиленовими зв'язками в діапазоні рН 4-7, швидше при вищому рН і при достатньо великих мольних співвідношеннях Φ і K . Останні, як відомо, у процесі гарячого пресування плит і наступної експлуатації, переходять у метиленові групи з виділенням CH_2O :



5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Методики синтезу КФС

5.1.1. Методика синтезу КФС з формаліну з використанням NH_4Cl як каталізатора конденсації

5.1.1.1. Установка для синтезу КФС

Установка складається з чотирьохгорлої колби у водяній лазні. В центральний відросток введено металічну пропелерну мішалку, яка з'єднана з електродвигуном за допомогою гумового перехідника. До одного з отворів приєднаний прямий холодильник для конденсації газоподібних продуктів, для охолодження холодильника використовують водопровідну воду. До третього отвору – термометр для контролю за температурою реакційного середовища. Реагенти подаються через ділильну лійку, що вставлена в четвертий отвір колби. Установка закріплена на штативі (рис.1).



Рис. 1. Установка для синтезу КФС з NH_4Cl

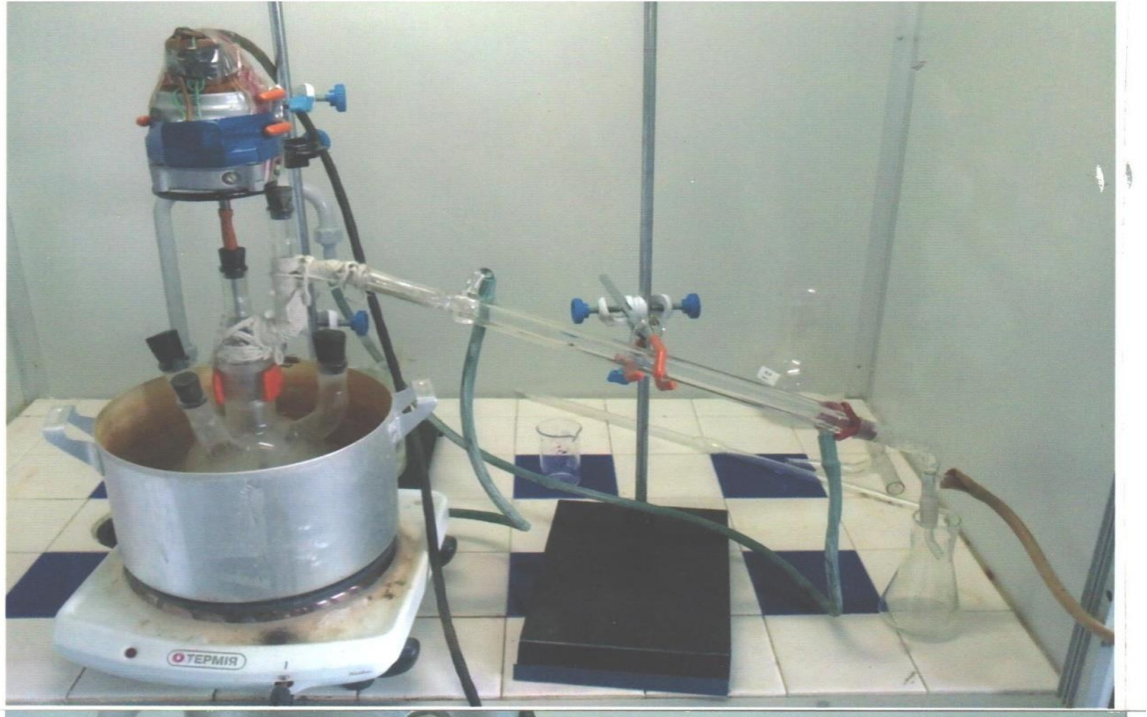


Рис.2. Установа для концентрування смоли

Для відгону води додається установка для дистиляції при пониженому тиску, яка складається з водоструменевого насосу, насадки Кляйзена, прямого холодильника, алонжу (рис.2).

5.1.1.2. Синтез КФС

Для синтезів використовують кристалічний карбамід і формалін з масовою часткою формальдегіду 37%. Мольне співвідношення формальдегіду до карбаміду на першій стадії має становити 2 : 1. Виходячи з цього, необхідно розрахувати кількість компонентів, які необхідно завантажити в реактор установки.

Завантаження:

- формалін ($\omega = 37\%$);
- карбамід I (перше внесення).

Довести рН формаліну до значення 7,5-8,0 10 %-вим розчином NaOH і завантажити в реактор. Температура повинна становити 20-40 °С. Додати першу порцію карбаміду і включити підігрів. Під час розчинення карбаміду температура реакційної суміші повинна становити 20-25°С. При температурі 32 °С рН повинно становити 8,0.

Підтримувати нагрів так, щоб температура збільшувалась з швидкістю 2 °С/хв і через 30-40 хв досягла 95-97 °С.

Значення рН при певній температурі:

50-55 °С – більше 7

70 °С – 6,8 – 7,0

80 °C – 6,6 – 6,8

95 °C – 6,4 – 6,5

Якщо значення рН не входить в даний діапазон, його потрібно відрегулювати, додаючи NH_4Cl або NaOH .

При стабілізації температури на рівні 96-98°C суміш перемішувати впродовж 30 хв, рН повинно бути в межах 6,3-6,5. Знизити температуру до 93-94°C. Додати 20 %-вий розчин NH_4Cl для зменшення рН до 5,4-5,6. Після додавання NH_4Cl температура реакційної суміші зростає, тому необхідно охолоджувати систему; температура не повинна перевищувати 97 °C.

При встановленні значення рН 5,4-5,6 і температури 96-98°C через певні проміжки часу відбирати проби для тесту точки помутніння. Точку помутніння визначають візуально при температурі 20°C, 28 °C, 35 °C і 42°C наступним чином: одну краплю смоли додають до 200 мл води при вказаних температурах, і якщо крапля не розчиняється і отримує колір молока – точка помутніння досягнута. Після досягнення точки помутніння при 42°C довести рН до 7,2-7,5 10%-вим розчином NaOH . Додати буру і почати охолодження до 70-73°C, рН має бути 7,5-7,7. Відібрати пробу для визначення вільного формальдегіду. Залишки проби злити в реактор.

При температурі 65-72°C почати відгін H_2O при пониженому тиску. Тривалість відгону та кількість відігнаної води залежить від концентрації формаліну: чим концентрація вища, тим менше потрібно відігнати води.

До конденсації смоли: після дистиляції завантажити карбамід II для встановлення мольного співвідношення К:Ф=1:1,1, після розчинення карбаміду температура смоли повинна становити 60-62°C, рН – 8,2-8,6. Вести перемішування суміші впродовж 30 хв. Потім охолодити смолу до 30°C і проаналізувати.

5.1.2. Методика синтезу КФС з формаліну з використанням HCOOH як каталізатора конденсації

Використовується для зниження рН на стадії кислої конденсації замість NH_4Cl мурашина кислота HCOOH з метою уникнення попадання хлорид-йонів у стоки виробництва КФС і утворення різних токсичних хлорорганічних сполук – ксенобіотиків.

5.1.2.1. Установки для синтезу КФС

Установка складається з трьохгорлої колби, яка розміщена на колбоногрівачі. Центральний відросток введено металічну пропелерну мішалку, яка з'єднана з електродвигуном за допомогою гумового перехідника. До одного з отворів приєднаний термометр для контролю за температурою реакційного середовища. Реагенти подаються через ділильну лійку, що вставлена в третій отвір колби. Установка закріплена на штативі (рис.3).



Рис.3. Установка для синтезу КФС з використанням НСООН



Рис.4. Установка для охолодження смоли

Для різкого охолодження синтезованої смоли вміст колби переливається у склянку, що занурена в холодну воду з льодом; в склянці розміщена пропелерна мішалка і термометр. Установка закріплена на штативі (рис 4).

5.1.2.2. Синтез КФС

Для синтезу використовують кристалічний карбамід і формалін. Мольне співвідношення формальдегіду до карбаміду на першій стадії має становити 1,8 : 1,15. Виходячи з цього розрахувати кількість компонентів, які необхідно завантажити в реактор установки.

Завантаження:

- формалін;
- карбамід I (перше внесення).

В реактор завантажити формалін та воду. Добре перемішати, температура повинна становити 27-29°C. Включити підігрів та нагріти до 50°C . Довести 10 %-вим розчином NaOH рН до 7-7,5. Додати першу порцію карбаміду і витримувати впродовж 20 хв при температурі 85°C. В'язкість до підкислення повинна становити 2,5-3 с.

Збільшити температуру до 99-100°C і відібрати пробу для вимірювання рН і в'язкості. В'язкість повинна становити 2,8-3 с, а рН повинно бути в межах 6,4-6,6.

Підкислити смолу, додаючи 10%-вий розчин HCOOH. Через кожні 5 хв відбирати проби для вимірювання рН і в'язкості.

Значення в'язкості при певному рН:

6,2-6,3	–	3,00-3,10 с
6,0-6,2	–	3,20-3,40 с
5,8-6,0	–	3,40-3,60 с
5,6-5,8	–	3,60-3,80 с
5,5-5,6	–	5,00-6,00 с
5,4-5,5	–	6,00-6,60 с

При встановленні значення рН 5,4-5,5 і температури 100-102°C через певні проміжки часу відбирати проби для визначення точки помутніння. Точку помутніння визначають візуально при температурі 35°C наступним чином: одну краплю смоли додають до 200 мл води при вказані температурі, і якщо крапля не розчиняється і отримує колір молока – точка помутніння досягнута. Після досягнення точки помутніння при 35°C довести рН до 7,2-7,5 30-ма краплями 10%-ного розчину NaOH.

Завантажити II порцію карбаміду для встановлення мольного співвідношення К:Ф=1:1,1, після розчинення карбаміду температура смоли зменшується до 65-75°C, рН збільшується до 7,6-8,0.

Суміш перемішувати впродовж 30 хв. Потім різко охолодити смолу до 25°C. Після охолодження смолу проаналізувати за різними параметрами.

Контрольні запитання

1. Вплив мольного співвідношення реагентів і рН на утворення карбамідоформальдегідних олігомерів.
2. Каталізатори для стадії поліконденсації КФС.
3. Розчинність смол у воді і органічних розчинниках.

Література:

1. 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.
2. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласты.- М.: Химия, 1973.- 342 с.
3. Технология пластических масс /Коршак В.В., Кутепов Д.Ф., Цейтлинг Г.М. и 13ен. / Под ред. В.В.Коршака. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
4. Голдинг Б. Химия и технология полимерных материалов / Пер. с англ. В.В.Арнольдова/ Под ред. Н.Т. Романченко. – М.: Изд. Иностр. Лит., 1963.- 666 с.
5. Петров Г.С., Рутковский Б.Н., Лосев И.П. Технология синтетических смол и пластических масс. – М.-Л.: Госхимиздат, 1946.- 194 с.
6. Азаров В.И., Гришин С.П., Цветков В.Е. Методические указания к лабораторным работам по технологии синтетических смол и клеев. – М.:МЛТИ, 1978. – 31 с.
7. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 22 с.
8. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 224 с.