

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 №2

Модифікація КФС акцепторами формальдегіду

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 № 2

- 1. Тема:** модифікація карбамідоформальдегідної смоли з карбаміду і формаліну акцепторами формальдегіду.
- 2. Мета:** одержати низькотоксичну карбамідоформальдегідну смолу, використовуючи водний розчин формальдегіду, постадійне внесення карбаміду та різні каталізатори.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

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

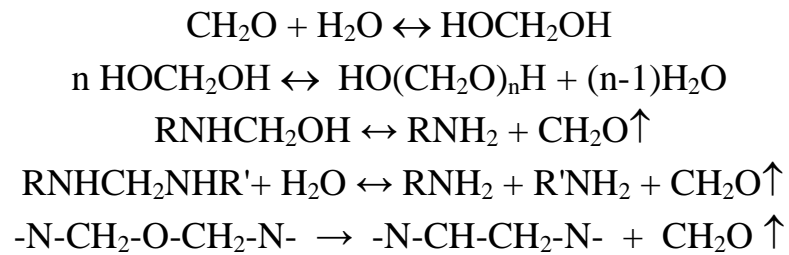
4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Способи зменшення токсичності аміноластів

Однією з основних проблем карбамідних аміноластів є виділення формальдегіду в період експлуатації. Багато робіт спрямовані на зниження токсичності вихідної карбамідоформальдегідних смол і готових виробів. Санітарно-екологічні властивості промислової продукції (карбамідоформальдегідні пінопласт, фанера, деревоволокнисті і деревостружкові плити), виготовленої на основі карбамідоформальдегідних смол, залежать від ряду факторів, одним з яких є вміст вільного формальдегіду, як у вихідній смолі, так і в готових виробах.

Наукові розробники деревообробної і будівельної промисловості постійно шукають вирішення проблеми виділення у процесі експлуатації в оточуюче середовище вільного формальдегіду з будівельних матеріалів. Дослідження змогли виявити механізми реакцій, шляхи утворення і виділення CH₂O з КФС, а також з плит в технологічному процесі їх виготовлення і при експлуатації.

Виділення формальдегіду пояснюється, перш за все, наявністю в матеріалі поліформальдегіду, який не прореагував при поліконденсації карбаміду і формальдегіду, а також утворення формальдегіду внаслідок наявності в полімері метилольних груп і метилефірних зв'язків, які перетворюються в метиленові в процесі гідролітичної та термодеструкції (за останніми уявленнями, саме гідроліз низькомолекулярних похідних метилолкарбамідів атмосферою вологою і є основним джерелом емісії формальдегіду):



У процесі висушування пінопласту основна частина вільного формальдегіду видаляється з матеріалу разом з вологою, а поліформальдегід, залишаючись в пінопласті, тривалий час продовжує насичувати пори матеріалу вільним формальдегідом, перевищення концентрації якого в об'ємі пінопласту призводить до його емісії в атмосферу.

Прийнято вважати, що чим менше вільного формальдегіду в смолі, тим нижча токсичність матеріалів, отриманих на її основі. Вміст вільного формальдегіду в смолі залежить від мольного співвідношення вихідних компонентів і в певних межах може регулюватися технологічними прийомами ведення процесу синтезу. Однак, чим нижче мольне співвідношення формальдегіду до карбаміду в рецептурі смоли, тим важче дотримати баланс між високими фізико-технічними властивостями і низьким вмістом вільного формальдегіду в ній. Мінімум вмісту формальдегіду в промислових синтетичних смолах становить 0,15% (малотоксичні смоли). Менший вміст формальдегіду не допускається, тому що при цьому скорочується час зберігання смол, який і без того занадто малий (від двох тижнів до шести місяців).

Науково-дослідні роботи зі зниження емісії формальдегіду велися із самого початку промислового виробництва КФС і деревинностружкових плит і ведуться далі у наступних напрямках:

- оптимізація технологічних параметрів синтезу смол;
- використання хімічних добавок, що зв'язують формальдегід у процесі синтезу смол і пресування ДСП,
- використання модифікуючих добавок;
- розробка безформальдегідних зв'язуючих;
- ламінування деревинних плит.

Вплив технологічних факторів на процес синтезу КФС і їх властивості є визначальним. Досить детально дослідниками розглянуто вплив прийнятого співвідношення вихідних компонентів (карбаміду і формаль-дегіду) на інтенсивність виділення вільного формальдегіду при затвердненні зв'язуючого на основі КФС у виробництві ДСП. Вивчення ними клеючих властивостей КФС дозволило віднайти шлях зменшення токсичності смол через регулювання мольних співвідношень карбаміду і формальдегіду.

Зокрема, напрямок синтезу низькомольних смол забезпечує зменшення вмісту вільного формальдегіду і знижує його емісію з готової продукції. Для отримання хімічно безпечних плит потрібні низькомольні карбамідні смоли з мольним співвідношенням формальдегіду до карбаміду не більше 1,1. Однак зниження мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду (К:Ф) за традиційним способом синтезу означає неминуче зменшення метилольних груп, що у свою чергу знижує адгезійні властивості таких КФС, міцність клейових з'єднань і стабільність при зберіганні та вимагає збільшення їхньої витрати. Тому виготовлятися вони повинні на території або поблизу деревообробних заводів. Але просте зниження мольного співвідношення формальдегіду і карбаміду вже не задовільняє зростаючі вимоги до токсичності смол при збереженні міцності отримуваних виробів. Із збільшенням мольного співвідношення формальдегіду і карбаміду при синтезі КФС зменшується швидкість конденсації (при певному рН) і збільшується вміст вільного формальдегіду в готовій смолі і його виділення із продукції на їх основі (ДСП, ДВП, фанера).

Технологія отримання карбамідоформальдегідних плит і піноматеріалів з низькою емісією формальдегіду припускає введення спеціальних добавок в клейовий склад плит і затверджуючу суміш пінопласту – акцепторів – хімічних речовин, які взаємодіють з формальдегідом при певних умовах, хімічно зв'язуючи його в стійкі сполуки. Ці добавки хімічно пов'язують формальдегід і перешкоджають його випаровуванню. Зменшити вміст вільного формальдегіду в смолі можна введенням акцепторів формальдегіду після закінчення кислій стадії поліконденсації.

Акцептори – крохмалевмісні добавки, н-д, високомолекулярний спирт, модифікований крохмалем, похідні целюлози, суміш луку, карбаміду і NH_4Cl , сульфатна кислота чи її солі, при додаванні яких в готовій дисперсії вільного формальдегіду не міститься, протеїни та ряд інших сполук. Цей спосіб дозволяє знизити мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду в смолі та вміст низькомолекулярних фракцій, і отримати більш гідрофобну й одночасно стабільну смолу, чого не можна досягнути, коли проводити реакцію безпосередньо при зменшених мольних співвідношеннях реагентів. В роботі [40] авторами досліджена хімічна модифікація карбамідоформальдегідних смол фенолами різної будови, введеними в реакційну масу в процесі конденсації

карбаміду і формальдегіду. Виявлено, що обрані модифікатори знижують вміст вільного формальдегіду в смолі. Однак, в роботі не розглядається вплив розроблених добавок на властивості готових виробів. У роботах [41-42] розглядаються способи зниження емісії формальдегіду з матеріалів і виробів різного призначення з застосуванням карбамідоформальдегідних смол, які базуються на існуючій теорії процесу синтезу і сформована практика її виробництва.

Для видалення вільного формальдегіду із КФС і зменшення його емісії із готових виробів додають наповнювачі, зокрема сорбенти (кремнезоль, алюмосилікати, натрієва солі кислого лігніну). Наприклад, перспективним серед модифікаторів готової КФС є використання кремнезоля, що переходить у гель у режимі отвердження КФС і при цьому сорбує CH_2O . Взаємопроникаючі полімерні сітки підвищують міцність клейових швів і одержуваних ДСП.

Доведене зменшення виділення формальдегіду із виробів на основі КФС в результаті використання одночасно з карбамідом меламіну і його солей. Меламін необхідний в якості добавок в карбамідні клеї і просочувальні смоли. Вміст меламіну в смолах може становити від 6% до 30%. Вважається, що в даному випадку токсичність плит знаходиться в прямій залежності від кількості меламіну в смолах. Однак практика роботи одного з заводів ДСП, що має власне виробництво, показала, що і при малій кількості меламіну в смолі (6%) можна стабільно виготовляти плити класу E0,5 з вмістом формальдегіду від 2,8 до 4,0 мг/100 г. На жаль, на сьогоднішній день типова технологія синтезу меламінокарбамідоформальдегідних смол відсутня, рецептури та технології їх отримання є комерційною таємницею виробників, що стримує розвиток в країні виробництва хімічно безпечних деревинних матеріалів.

Зниження токсичності КФС досягається шляхом додавання різних модифікаторів. Дослідниками доведено, що аміновмісні модифікуючі добавки, наприклад, моно- і діетаноламіни, поліетиленполіамін, діазоаміно-бензол, аміногуанідинсульфат, а також аміак, окремо чи у вигляді сумішей, збільшують виділення формальдегіду при затвердненні клеїв на основі КФС і сприяють зменшенню виділення формальдегіду із готових ДСП.

Розроблено ефективні методи, які передбачають використання в якості зв'язувального компоненту менш токсичних речовин – полімерів кремнезоля, гіпсових зв'язувальних, ізоціанатних зв'язуючих. Порівняно рідко як зв'язувальні компоненти використовують водні акрилобутадієнстирольні дисперсії, поліуретанові, полівінілацетатні, вінілефірполімеризати алкілкарбоксильних кислот з вініловим спиртом. Однак завдяки нетоксичності цей напрямок можна вважати перспективним.

Зростає частка ізоціанатних зв'язуючих у виробництві деревних плит, наприклад, у Північній Америці і Японії. Зв'язуючий компонент на базі поліізоціанатів і відходів їхнього виробництва включає у свій склад фосфатні

зв'язуючі речовини класу неорганічних полімерів. Поліізоціанатфосфатне зв'язуюче володіє високою хімічною активністю стосовно гідроксильних груп компонентів деревини в процесі гарячого пресування плит.

Досліджують часткове використання при синтезі КФС оліго- або полімерів, що не містять формальдегід, наприклад, модифікованих лігносульфонатів – полімерів рослинного походження. У останньому випадку відбувається не тільки зниження виділення формальдегіду, але і зменшення витрати зв'язуючого компонента до 25-30 %, що економічно вигідно, оскільки питома вага карбамідоформальдегідної смоли (КФС) у собівартості плити складає 40-45 %.

Цікавим є використання в синтезі КФС разом з формальдегідом інших, менш токсичних альдегідів. Значний інтерес представляє гліюксаль – один із найбільш близьких за властивостями до формальдегіду заміників, глікольурил і інші його похідні.

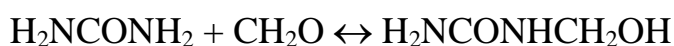
Розроблено способи зниження токсичності плит, що полягають в обробленні деревних частинок перед сушінням акцепторами формальдегіду, нанесенні на поверхню готових виробів спеціальних захисних покриттів, хімічно активних до формальдегіду або блокуючих його.

Отже, існує надзвичайно багато методів покращення властивостей КФС модифікацією різноманітними сполуками та різними способами, що дозволяють значно розширити спектр властивостей плит і піноматеріалів, отриманих на їх основі.

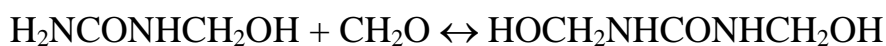
1.1. Хімізми процесів нейтралізації формальдегіду деякими найпоширенішими акцепторами

1.1.1. Сечовина (карбамід) NH_2CONH_2

Хімізм процесу нейтралізації формальдегіду ґрунтується на реакціях, які аналогічні до реакцій приєднання формальдегіду до карбаміду, в результаті яких утворюються метилольні похідні карбаміду:



Монометилкарбамід



диметилкарбамід

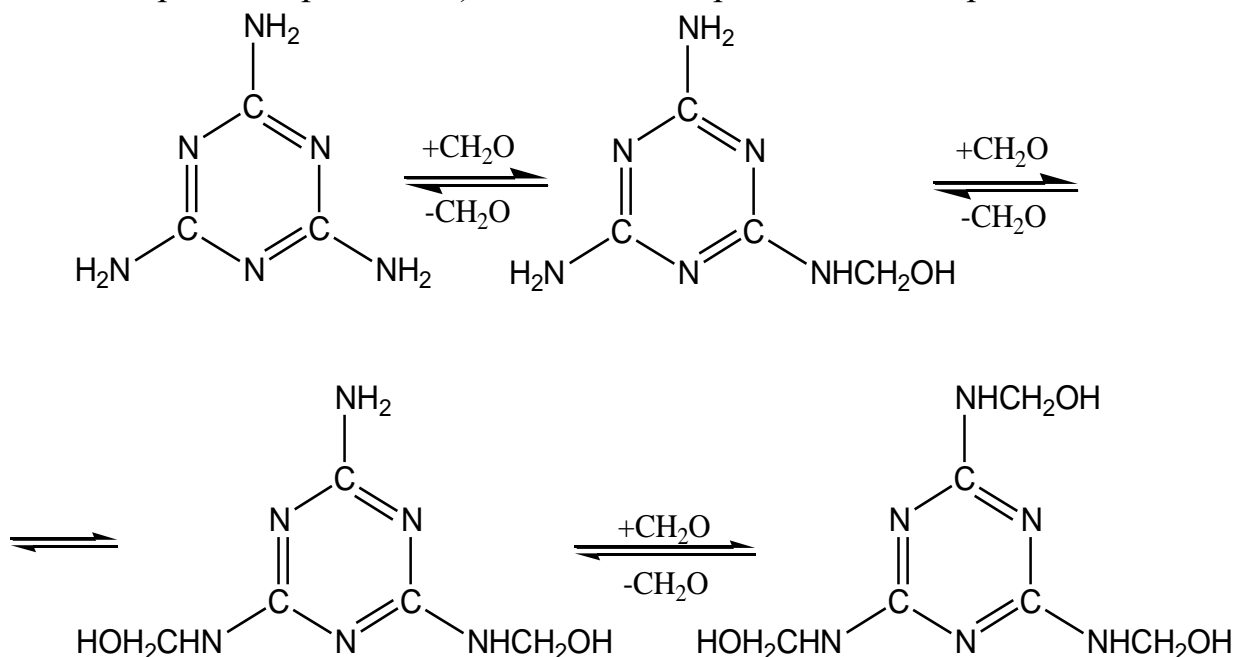
В результаті реакції нейтралізації в кислому середовищі (H_2SO_4) і нагріванні утворюється поліметилкарбамід (ПМК) – нетоксичний полімерний продукт з невисокою молекулярною масою, не гігроскопічний, нерозчинний у воді, ацетоні, спиртових і інших органічних та неорганічних розчинниках, крім концентрованих неорганічних кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4), в яких проходить часткова деструкція високомолекулярного ПМК до низькомолекулярних олігомерів.

Відбувається наступня реакція:

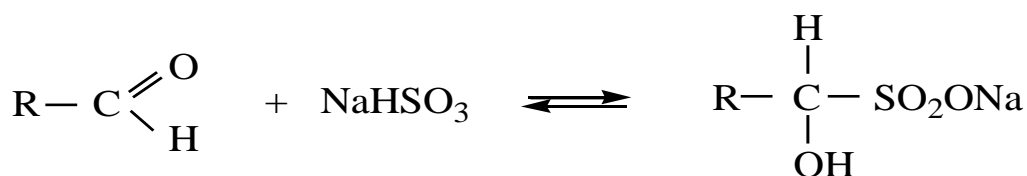


1.1.2. Меламін

Вільні аміногрупи меламіну поступово реагують із формальдегідом і утворюються моно-, ди- і триметилполлохідні. Ці реакції – екзотермічні; вони протікають досить швидко, рівновага сильно зміщена вправо (константа рівноваги при 80 °C рівна 0,04), так що вони практично незворотні.



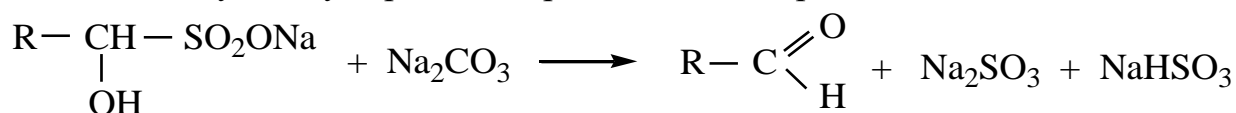
1.1.3. Натрій гідросульфит, NaHSO₃



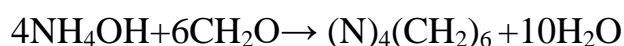
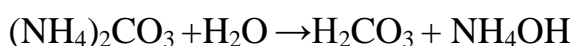
натрій α-гідроксіалкансульфонат

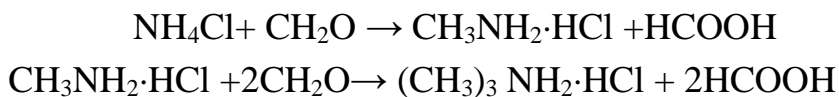
Натрій α-гідроксіалкансульфонат є кристалічною речовиною. Завдяки легкості кристалізації, ця реакція використовується для кількісного визначення альдегідів та для очистки альдегідів від кетонів.

У слаболужному середовищі реакція стає зворотною:



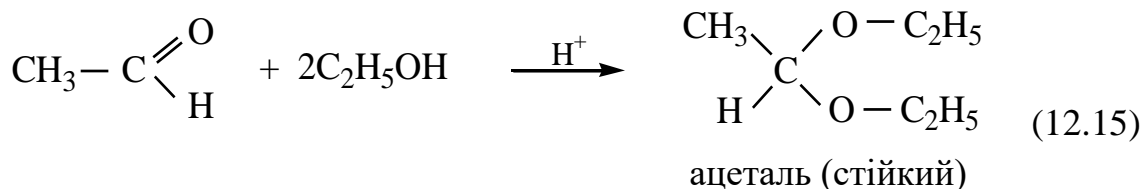
1.1.4. Амоній карбонат (NH₄)₂CO₃ або амоній хлорид NH₄Cl



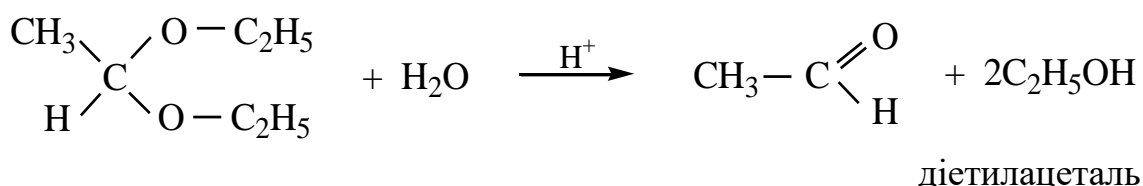


1.1.5. Спирти

Приєднання спиртів до альдегідів:

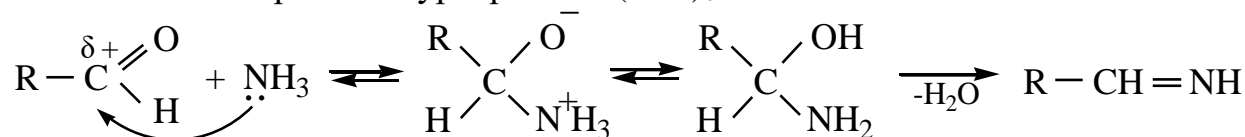


Ацеталі під час нагрівання з розбавленими кислотами піддаються гідролізу:



1.6.6. Амоніак

Взаємодія альдегідів з амоніаком дозволяє отримати альдіміни, або гексаметилентетраамін – уротропін – $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$:



5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Методика синтезу і модифікації КФС

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

Як акцептори вільного формальдегіду вводились невеликі кількості (0,5-5% мас.) речовин в розчин олігомеру на кінцевій стадії синтезу (розкислення смоли):

1. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$
3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
5. NH_4Cl
6. $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (1,3,5-триазин-2,4,6-триамін)

7. NH_2CONH_2

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 HCOOH



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 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 вказаній 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. Додати необхідну кількість акцептора. 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.