

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 №3

Одержання лакових  
меламіноформальдегідних смол

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № 11 від “б” серпня 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 лабораторних 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 лабораторної 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 - процентним розчином питної соди.

## Лабораторна робота № 3

1. **Тема:** отримання лакових мелаїноформальдегідних смол.
2. **Мета:** синтезувати мелаїноформальдегідну смолу з мелаїну та водного розчину формальдегіду та модифікувати її н-бутанолом.

### 3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

- |   |                       |
|---|-----------------------|
| 1) мелаїн   | 12,6 г (0,1 моля);    |
| 2) 36%-вий водний розчин формальдегіду                | 50 г (0,6 моля);      |
| 3) н-бутанол  | 44,4 г (0,6 моля)     |
| 4) 10%-й водний розчин мурашиної кислоти              | 1,8 см <sup>3</sup> ; |
| 5) ксилол   | 12 г;                 |
| 6) 20%-й водний розчин NaOH                           | 0,4 см <sup>3</sup> ; |
| 7) 2М розчин в метанолі NaOH                          | 1 см <sup>3</sup> ;   |
| 8) уротропін;   |                       |
| 9) чотиригорла колба (на 250 см <sup>3</sup> );       |                       |
| 10) мішалка із затвором;                              |                       |
| 11) термометр до 150 °С;                              |                       |
| 12) зворотний холодильник;                            |                       |
| 13) крапельна лійка;                                  |                       |
| 14) піпетка (на 2 см <sup>3</sup> );                  |                       |
| 15) насадка Діна-Старка ;                             |                       |
| 16) піпетка (на 50 см <sup>3</sup> з гумовою грушею); |                       |
| 17) лійка Шота;                                       |                       |
| 18) лійка Бюхнера;                                    |                       |
| 19) водна лазня;                                      |                       |
| 20) електроколбонагрівач.                             |                       |

### 4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

#### 4.1. Загальні відомості про лакові аміноформальдегідні смоли.

Широке застосування аміноформальдегідних смол в лакофарбовій промисловості зумовлене відмінними властивостями покриттів на їх основі. Аміноформальдегідні лаки використовуються в багатьох галузях, успішно замінюючи вживані дотепер класичні лаки і фарби (масляні, нітро- і навіть склоемалі).

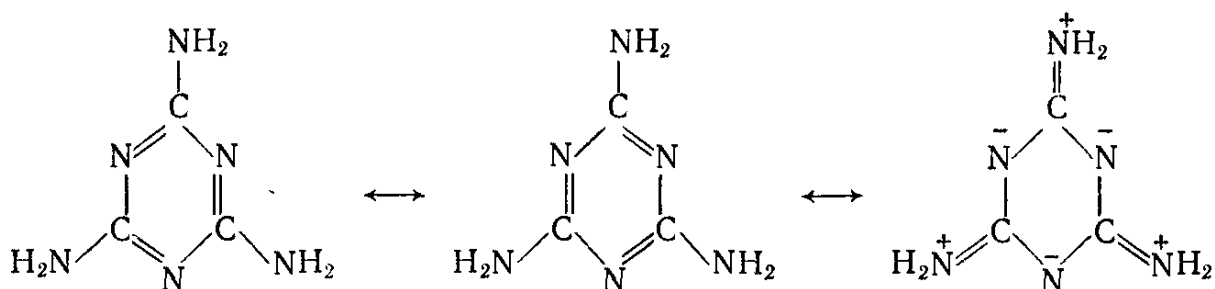
Сфери застосування лаків на основі карбамідо- і мелаїноформальдегідних смол практично однакові, за винятком того, що перші частіше використовують для дешевих покриттів, і затверджуються кислотами за кімнатної температури або нижче за 100 °С. **Лаки на основі мелаїноформальдегідних олігомерів** використовуються там, де потрібна максимальна міцність і хімічна стійкість покриттів. Затверджують їх за підвищеної температури.

Властивості **меламінових** покриттів в цілому **кращі**, ніж карбамідних. Меламінові смоли містять більше реакційноздатних груп, ніж карбамідні, і тому утворюють більш міцні покриття. **Перевагою** меламінових смол є більші хімічна і термічна стійкість покриттів, вища стійкість до плям. Лаки і емалі на основі меламінових смол краще розтікаються і мають кращий блиск. Покриття на їх основі твердіші, меламінові смоли незамінні для запобігання пожовтіння покриттів. Однак із збільшенням термостійкості зменшується адгезія, тому її покращують, додаючи до меламінової смоли певну кількість карбамідної смоли.

Використовуючи ці олігомери для лакових покриттів, їх **модифікують спиртами**. Для етерифікації аміноформальдегідних смол часто застосовують н-бутанол, який є найдешевшим із спиртів і надає смолі достатньої розчинності у вуглеводнях. Модифіковані спиртом меламіноформальдегідні олігомери використовують як лаки для автомобілів, човнів, оскільки вони здатні структуруватися під час нагрівання, а також як лаки для дерева, зшивання яких відбувається у присутності хімічних ініціаторів за кімнатної температури.

#### 4.2. Властивості меламіну і меламінових метилольних похідних.

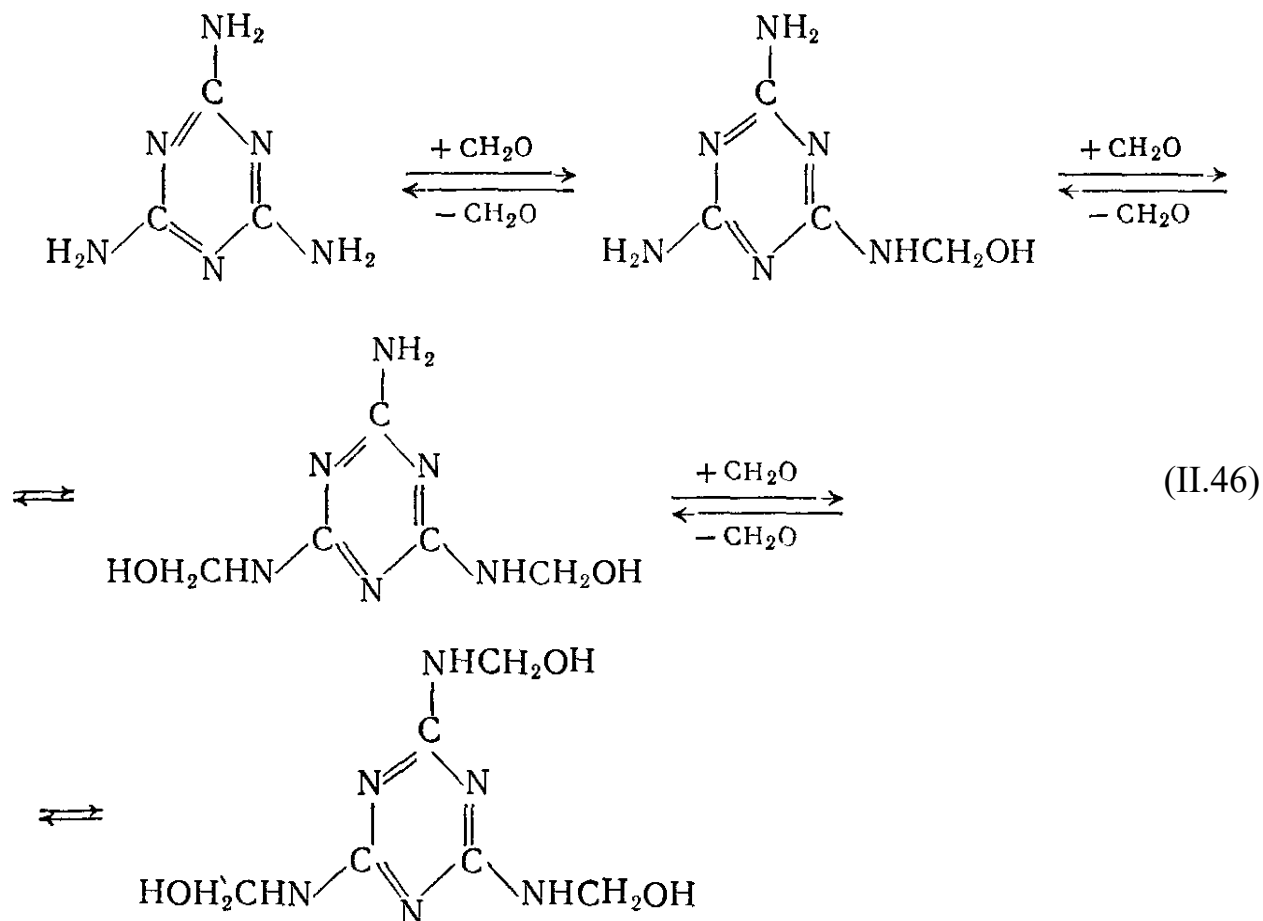
**Меламін** – 2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин – є амідом ціанурової кислоти. Всі зв'язки C–N в меламіні є рівнозначними, що свідчить про наявність резонансу між всіма структурами:



**Меламін** – це слабка двовалентна основа. 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.

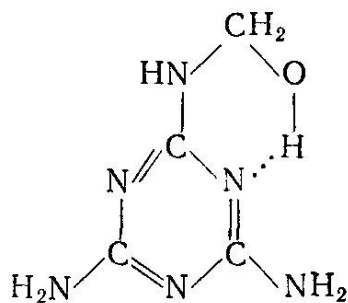
Меламін приєднує формальдегід з утворенням смол, механізм отримання яких подібний до механізму отримання карбамідних смол.

Продуктами першої стадії взаємодії меламіну з формальдегідом є **кристалічні метилольні сполуки**. Реакції утворення метилольних сполук зворотні, їх швидкість і рівновага не залежать безпосередньо від концентрації водневих іонів. Вільні аміногрупи поступово реагують із формальдегідом і утворюються моно-, ди- і триметиллопохідні:



**Метилолмеламін** утворюється при розчиненні меламіну в нейтралізованому лугом формаліні і проведенні реакції при 60–80 °С у слаболужному середовищі. Використання вказаної температура зумовлене слабкою розчинністю меламіну при температурі нижче 40–50 °С, внаслідок чого швидкість реакції обмежена швидкістю розчинення меламіну. Оскільки меламін є слабоосновною речовиною, рН розчину після розчинення його дещо зростає (з 7 до 8,5).

Легкість утворення і стабільність **моно-, ди- і триметилолмеламінів** можна пояснити виникненням водневих зв'язків між протонами гідроксильних груп і азотом кільця:



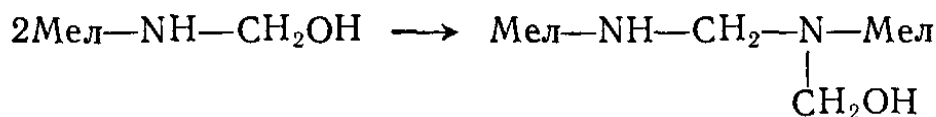
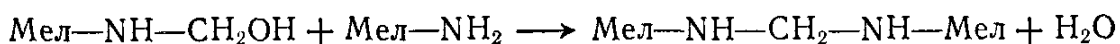
При охолодженні до кімнатної температури метилолмеламіни осідають із розчину у вигляді білого дрібнокристалічного осаду, і можуть бути виділені фільтрацією, промиванням і висушуванням при температурі до 50 °С. Зазвичай одержують суміш метилолмеламінів, крім випадків, коли використовується великий надлишок формаліну для досягнення максимального ступеня метилолування. Розчинність всіх метилолмеламінів майже однакова, тому розділити їх дуже важко, через це торговий продукт, як правило, є сумішшю.

Щоб досягти високого ступеня заміщення меламіну, реакцію слід проводити при підвищеній температурі і у присутності надлишку формальдегіду. Приєднання шести молекул формальдегіду до меламіну призводить до отримання **гексаметилолмеламіну**. Ця реакція слабоендотермічна, її швидкість в 1,5 раз менша, ніж швидкість утворення триметилолмеламіну.

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

#### 4.3. Конденсація метилольних похідних меламіну.

Конденсація метилольних груп меламіну з утворенням міжмолекулярних зв'язків може відбуватися в кислому середовищі, в нейтральному і в лужному. Можливі наступні реакції:



Під час конденсації триметилолмеламіну виникають як метиленові зв'язки, так і диметиленетерні, причому їх кількісне співвідношення залежить від умов реакції. У реакції меламіну з формальдегідом при співвідношенні 1:2 утворюються головним чином метиленові зв'язки, а при конденсації гексаметилолмеламіну – майже виключно диметиленетерні.

Значний вплив має рН. У нейтральному або слаболужному середовищі (особливо при високому ступені метилолування меламіну) перевага виявляється на стороні реакції виникнення диметиленетерних зв'язків. І навпаки, при рН нижче 7 протікають реакції конденсації з утворенням метиленових зв'язків, причому існуючі **етерні** зв'язки розщеплюються з **виділенням формальдегіду**.

При 35–40 °С у лужному середовищі (рН до 10,6) утворюються виключно метилольні сполуки, реакція конденсації не відбувається.

## 4.2. Одержання лакових меламіноформальдегідних смол.

**Найпростіший спосіб отримання** лакових меламінових смол – це двоступенева (в лужному і кислому середовищі) конденсація суміші карбаміду, формаліну і бутанолу. З реакційної суміші формаліну, спирту і меламіну в процесі синтезу видаляється вода за допомогою азеотропної дистиляції з поверненням спирту. Мольне співвідношення формальдегіду і меламіну та бутанолу і меламіну при отриманні лакових меламінових смол знаходиться в межах 5:1–8:1.

Для етерифікації застосовують **бутанол** чи суміш **бутанол-ксилол**, також **н-бутанол**. Після закінчення поліконденсації воду із смоли видаляють шляхом азеотропної відгонки при пониженому чи нормальному тиску. Швидкість обезводнення має великий вплив на властивості смоли, особливо на ступінь її етерифікації, в'язкість і розчинність. При дуже швидкому обезводненні (менше 3 год) одержуються низьков'язкісні смоли з низькою реакційною здатністю. Дистиляція проводиться до певної температури, яка свідчить про ступінь дегідратації смоли, після чого смола загущується до досягнення необхідної густини. Вміст основного продукту в розчині становить від 40 до 80 %.

Більш стабільні лаки, тобто з високим ступенем етерифікації чи менш концентровані (біля 50 % смоли), одержують у вигляді розчинів, що містять значну кількість вуглеводневого розчинника, наприклад, **ксилола**. Смоли більш реакційноздатні і більш концентровані (60 % і більше) виробляються у вигляді спиртових розчинів. Збільшення концентрації смоли, однак, обмежене її стабільністю і продуктивністю очищуючих апаратів.

Модифіковані бутиловим спиртом олігомери випускають у вигляді розчинів у бутанолі, суміші бутанолу з ксилолом або бутанолу з сольвент-нафтою.

## 4.4. Властивості і використання лакових меламінових смол

**Густина** меламінових лакових смол – 0,97–1,08 г/см<sup>3</sup>, кислотне число не перевищує 1,0. В'язкість їх дещо нижче, ніж в'язкість карбамідних смол з таким самим вмістом плівкоутворювальної речовини. Властивості смол не змінюються впродовж одного року.

Властивості покриттів на основі аміносмол залежать від властивостей аміноформальдегідної смоли, властивостей інших компонентів лакової суміші, їх співвідношення і умов отримання покриття.

Аміноформальдегідні лакові смоли утворюють тверді і крихкі покриття, які слід пластифікувати. Найкращими **пластифікаторами** для лаків на основі аміносмол є складні поліетери – продукти реакції багатоатомних спиртів і гліколів з карбоновими кислотами, модифіковані рослинними оліями (алкідні



смоли) чи немодифіковані. Поєднання алкідної смоли з аміноформальдегідною надає покриттю еластичності і більшої адгезії, а також прискорює процес затвердження аміноформальдегідної смоли. **Меламіноалкідні** смоли утворюють після затвердження тверді скловидні покриття з гарним блиском, еластичні, стійкі до вологи, плям, тріщин, зношення, дії світла (пожовтіння), води, кислот, лугів, розчинників, атмосферних факторів.

Лаки на основі аміносмола **прозорі і безколірні**, і ці властивості не змінюються впродовж зберігання і затвердження покриттів. Їх можна забарвлювати, додаючи до 100 % пігментів і отримуючи емалі, а також одержувати прозорі кольорові лаки. Для отримання фарб і емалей на основі аміносмола не можна використовувати барвники і пігменти, які підвищують рН реакційної маси вище 7 і знижують нище 5,5. Найкращим **пігментом** для покриттів на основі аміносмола є оксид (IV) титану – нейтральний стабільний пігмент інтенсивного білого кольору з чудовими покриваючими властивостями.

**Аміноформальдегідні** лаки використовуються для покриття холодильників, металевих меблів, оснащення госпіталів, кухонь і ванн (особливо у вигляді білої емалі). Доцільно застосовувати меламіноформальдегідні лаки для захисних покриттів жерсті, що знаходиться під водою. Серед інших областей застосування аміноформальдегідних лаків можна назвати: покриття кабелів і дроту еластичною ізоляційною емаллю, захист поверхні оптичного скла, виробництво водостійкого паперу, апретів для волокна і т.д.

Лакові аміносмоли застосовуються також в поєднанні із іншими смолами і полімерами.

## 5. ЗМІСТ РОБОТИ

В чотиригорлу колбу, що містить механічну мішалку, термометр, зворотній холодильник і крапельну лійку, вносять 50 г нейтралізованого до рН 7,0–7,2 формаліну і, перемішуючи, 12,6 г меламіну. Суміш нагрівають до кипіння і краплями подають 44,4 г н-бутанолу із швидкістю, яка дозволяє підтримувати температуру реакційної суміші не нижче 80 °С.

Після закінчення подачі спирту до реакційної суміші по краплях додають 0,9 см<sup>3</sup> 10%-го водного розчину мурашиної кислоти (рН 5,5) і витримують суміш при кип'ятінні до помутніння (5-10 хв). Додають 12 г ксилолу, зворотній холодильник замінюють на насадку Діна-Старка і впродовж 10 хв відганяють азеотропну суміш з поверненням органічної фази назад в реакційну суміш. Масу, що міститься в колбі, нейтралізують 20%-вим водним розчином NaOH до рН 7, припиняють перемішування і залишають на 10 хв. Після того за допомогою піпетки з гумовою грушею з колби забирають водний шар. Знову

вмикають механічну мішалку, потім виключають мішалку і підкислюють суміш подачею 0,9 см<sup>3</sup> 10%-го водного розчину мурашиної кислоти. Відганяють азеотропну суміш до повного припинення виділення води. Температура в колбі становить 110-115 °С. Масу, що залишилася в колбі, нейтралізують внесенням по краплях 1 см<sup>3</sup> 2М розчину NaOH в метанолі і відганяють розчинники при температурі в колбі 120 °С. Охолоджують до кімнатної температури і визначають вміст сухої речовини, після чого готують 50 %-вий розчин смоли в ксилолі. Отриманий розчин фільтрують на лійці Шота при пониженному тиску. Вихід продукту становить близько 65 г.

**Примітка.** Якщо необхідно, синтез можна припинити після відділення водяного шару. Азеотропна дистиляція триває 2-4 год.

### Контрольні запитання

1. Умови і реакції утворення метилольних похідних меламіну.
2. Умови конденсації метилольних похідних меламіну. Основні хімічні зв'язки в молекулах мелаїноформальдегідних олігомерів.
3. Реагенти для модифікації мелаїноформальдегідних смол.
4. Властивості та використання мелаїноформальдегідних смол. Переваги лакових мелаїноформальдегідних смол над карбамідоформальдегідними.

### 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 10ен. / 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. Иностран. 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.

