

УДК 667.663.26.019

Студ. Е.С. Запольская; стажер, мл. науч. сотр. К.С. Кокаш

Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

## СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Синтез карбамидоформальдегидных олигомеров осуществляется в несколько стадий реакцией поликонденсации карбамида с формальдегидом. В результате их взаимодействия в зависимости от условий реакции получают индивидуальные вещества, растворимые олигомерные продукты и неплавкие нерастворимые аморфные полимеры.

При проведении реакции в нейтральной или щелочной среде ( $\text{pH} \geq 7$ ) первоначальными продуктами взаимодействия карбамида с формальдегидом являются метилольные производные [1] (рисунок 1):

Константы равновесия этих реакций, определенные с помощью ЯМР  $^{13}\text{C}$ , следующие:

$$K_1=1 \cdot 10^3; K_2=2,5 \cdot 10^2; K_3=0,2 \cdot 10^2; K_4=0,2 \cdot 10^2; K_5=2 \cdot 10^2; K_6 \ll K_4.$$

Константы равновесия свидетельствуют о том, что только образование моно- и дигидроксиметилкарбамида является практически необратимым процессом. Тригидроксиметилкарбамид получается в относительно небольших количествах, а тетрагидроксиметилкарбамид в продуктах реакции практически отсутствует.

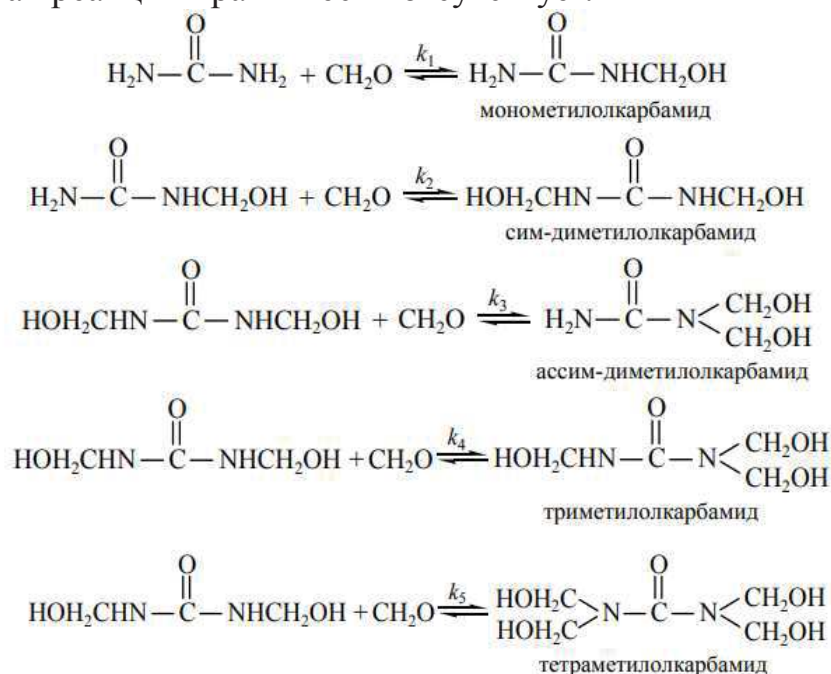


Рисунок 1 – Схема ступенчатой конденсации карбамида с формальдегидом

Гидроксиметильные производные карбамида при  $\text{pH} \geq 7$  относительно устойчивы вплоть до температуры около  $60^\circ\text{C}$ . В кислой среде ( $\text{pH}=1-4$ ) они превращаются в метиленкарбамиды. При нагревании этот процесс ускоряется [2] (рисунок 2):

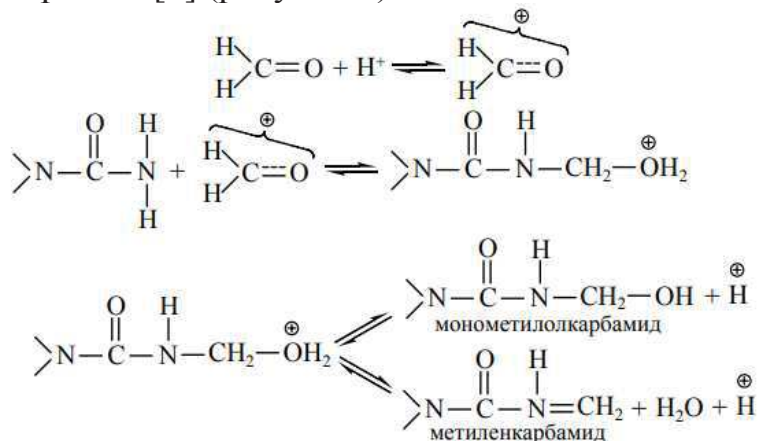


Рисунок 2 – Схема реакции конденсации карбамида с формальдегидом к кислой среде

Метиленкарбамиды являются крайне неустойчивыми соединениями и превращаются в неплавкие нерастворимые аморфные полимеры, которые не нашли практического применения [3].

Целью данной работы являлось получение карбаминоформальдегидной смолы и её модифицирование аминосодержащим модификатором. Синтез карбаминоформальдегидной смолы проводили следующим образом: 30 г карбамида и 40 г 37%-го формалина взвешивали в отдельных стаканах. Формалин переносили в колбу, добавляли 2,5 мл аммиака. Колбу закрепляли на штативе и присоединяли к ней мешалку с затвором, обратный холодильник и термометр. При работающей мешалке порциями вносили в колбу половину взвешенного карбамида. Смесь нагревали до  $85^\circ\text{C}$  в течение 60 минут. Затем добавляли оставшийся карбамид и нагревали еще 60 минут. Содержимое колбы перенесли в фарфоровую чашку и при нагревании удаляли остаток воды.

Модифицированные пленкообразующие композиции получали путем введения расчетных количеств аминосодержащего модификатора в карбаминоформальдегидную смолу при тщательном перемешивании композиции до её полной гомогенизации. Предполагается, что полиаминный модификатор (олигоаминофенилен), содержащий реакционно-способные аминогруппы, будет взаимодействовать с формальдегидом с образованием метилольных групп, которые могут далее вступать во взаимодействие с аналогичными группами карбаминоформальдегидных олигомеров, приводя к более эффективной сшивке в системе олигомеров,

что будет способствовать снижению водопоглощения и улучшению свойств изделий. Экспериментально установлено, что карбамидоформальдегидная смола и аминоксодержащий модификатор хорошо совмещаются. Готовили образцы покрытий путем нанесения слоя модифицированной и немодифицированной карбамидоформальдегидной смолы методом полива непосредственно на предварительно очищенную металлическую подложку из низкосортной стали.

При исследовании защитных коррозионных свойств металлических пластин с покрытиями, их удерживали в водной среде при комнатной температуре в течение суток. Было установлено, что по истечении указанного времени защитные покрытия с модификатором и без него разрушились. Однако разрушение покрытия без модификатора происходило на 10 часов раньше, по сравнению с покрытием с модификатором. Это можно объяснить тем, что достигалась плохая адгезия покрытий на пластинах из низкосортной стали.

Модифицированные карбамидоформальдегидные смолы предполагается использовать в качестве связующего для получения древесностружечных и древесноволокнистых плит. В этих применениях более высокая водостойкость композиций имеет существенное значение для возможности эксплуатации получаемых ДВП и ДСП более продолжительное время при повышенной влажности среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук, Н. Р. Химическая технология полимеров и композитов : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск : БГТУ, 2013. – 507 с.
2. Коршак, В. В. Технология пластических масс. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985 – 560 с, ил.
3. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебное пособие для студентов вузов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск : БГТУ, 2004. – 423 с.: ил.