

Введение Карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО) нашли широкое применение в производстве карбамидных пенопластов и теплоизоляционных материалов. Крупнейшим потребителем карбамидоформальдегидных олигомеров является деревообрабатывающая промышленность, где карбамидоформальдегидные олигомеры применяют для производства фанеры и фанерной продукции, мебели, строительных древесных конструкций и деталей, музыкальных инструментов, спортивного инвентаря и т. п. Для синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров традиционно применяется 37% формалин. С использованием данного продукта образуются олигомеры, содержащие большое количество воды, формальдегида 5÷8% и 8÷12% метанола. Перспективным, экологичным и экономически эффективным продуктом, на основе которого получают современные КФО является безметанольный карбамидоформальдегидный концентрат (КФК). Например, КФК-85 - 60% водный раствор формальдегида, стабилизированный карбамидом ~ 25% мас. По своему составу он является сложной равновесной смесью, включающей в себя: связанный формальдегид (в виде моно-, олигометилолкарбамидов, метиленгликоля, олигооксиметиленгликолей и их олигомеров), свободный формальдегид, воду и незначительное количество метанола ~ 0,3% мас. Продукт является стабильным в течение длительного времени, и его можно транспортировать на значительные расстояния. Помимо КФК-85 современные экологически чистые КФО получают конденсацией безметанольного 55% формалина. Такой синтез позволяет получать олигомеры с минимальным количеством метанола. КФО из безметанольного формалина содержат менее 0,3% мас. метанола. Главным недостатком в широком использовании концентрированного формалина является его высокая нестабильность. Поэтому при производстве и переработке такого продукта необходима трудоемкая замкнутая технологическая схема, где не предусмотрено длительное хранение конечного продукта. Высокая стабильность при хранении определяется, в первую очередь, структурными особенностями олигомерных цепей и определенными условиями синтеза КФО. Известно, что КФО, синтезируемые путем конденсации формалина, обладают линейным строением. Поликонденсация полупродукта КФК-85 приводит к образованию олигомеров преимущественно разветвленной структуры с меньшей активностью метилольных групп [2]. Экспериментальная часть Карбамидоформальдегидный концентрат (КФК-85 марка «А») производство ОАО «Метафракс» ТУ - 2223-032-00203803. 55% - формалин, производства ОАО «Метафракс» по СТО 00203803-003-2010; Карбамид, ГОСТ 2081-2010; В качестве щелочного катализатора использовался 10% водный раствор гидроксида натрия. В качестве кислотного катализатора для синтеза КФО использовался 20% водный раствор хлорида аммония. Синтез нового полупродукта из 55% формалина и КФК-85 Синтез нового полупродукта проводили в 3-х горлой колбе при температуре 20оС, при

перемешивании в течение 12 часов. Синтез карбамидоформальдегидного олигомера Синтез проводили в три стадии. На первой стадии добавляли полупродукт на основе КФК и 55%-формалина, карбамид и проводили щелочную поликонденсацию при температуре 90°C и pH выше 7,0 в течение 60 минут. Вторую стадию («кислую») проводили в присутствии кислотного катализатора и температуре реакционной смеси 95÷98°C, pH = 5,0. Третью стадию дополиконденсации с дополнительной порцией карбамида проводили в щелочной среде при pH = 8,0. Исследование структурного состава карбамидоформальдегидного олигомера проводили методом ЯМР спектроскопии на спектрометре "Джемини-300" (фирма «Вариан», США) с рабочей частотой 300 МГц на ядрах ^1H и 100 МГц на ядрах ^{13}C при комнатной температуре, с использованием растворителя ДМСО - d_6 . Расчет мольного % содержания функциональных групп проводился согласно [3]. Обсуждение результатов В данной работе с целью направленного влияния на структуру полупродукта и дальнейшего образования олигомерных цепей КФО в равной степени как линейного так разветвленного строения. Новый полупродукт получали поликонденсацией 55% формалина и КФК-85. Физико-химические показатели, полученного полупродукта приведены в таблице 1. Синтезированный полупродукт, характеризуется более низким показателем буферной емкости, что является большим преимуществом в сравнении с используемыми концентратами КФК. Более низкий показатель буферной емкости обеспечит высокую реакционную способность концентрата в дальнейшем синтезе КФО. Остальные характеристики синтезированного продукта соответствуют предъявляемым нормам. Таблица 1 - Физико-химические характеристики нового полупродукта

Показатель	КФК-85	55% формалин	Новый полупродукт
pH	7,5 ÷ 8,5	3,0 ÷ 4,0	7,3 ÷ 7,8
Буферная емкость, мл	11 ÷ 13	7,5 ÷ 9,0	Условная вязкость, по ВЗ-246, d=4 мм. с 46 ÷ 65 - 35 ÷ 55
Плотность, г/см ³	1,32	1,06	1,28
Массовая доля метанола, %	0,3	1,0	0,5*
Коэффициент рефракции при 20°C	1,4723	-	1,4522 *

* - полученный показатель определен методом ^{13}C ЯМР Согласно результатам ЯМР исследований (рис.1., таблица 2), у нового полупродукта снижено содержание метилольных групп, что характеризует его стабильность, так как высокое содержание метилольных групп источник отщепления формальдегида. В структуре нового продукта отмечено наличие метиленовых групп между вторичным и третичным азотами, меньшее количество метиленэфирных мостиков и гемиформалей. Синтезированный олигомер, обладает смешанной структурой олигомерных цепей. В сравнении с КФК-85 в новом полупродукте незначительно увеличивается содержание уроновых циклов и снижено количество низкомолекулярных продуктов, что позволяет судить о его высокой стабильности и возможности более длительного хранения. Рис. 1 - 100 МГц ^{13}C - ЯМР спектр продукта конденсации КФК-85 и 55% формалина, раствор в ДМСО- d_6

Таблица 2 - Структурный анализ продукта КФК-85 и нового полупродукта,

проведенный методом ЯМР ^{13}C и ^1H № пп Показатель Хим сдвиг, м.д КФК-85

Новый полупродукт 1 $[-\text{CH}_2\text{Oсвяз.}]/[-\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 4,6 6,43 2 Уроновые циклы (на 100 карбонильных групп) 155,1 4,0 5,0 3 Содержание структурных фрагментов (на 100 метиленовых групп): Метиленовые мостики между Nвтор 46,9-47,1 0 0 Метиленовые мостики между Nвтор и Nтрет 55,61 0 0,58 Метилольные группы у Nвтор 65,67 8,1 5,50 Метилольные группы у Nтрет 69,76 13,2 7,40 Метиленэфирные мостики и гемиформали 89,9-90,37 51,9 45,7 Метиленгликоли 83,39 3,6 5,70 Олигометиленгликоли 86,36-87,22 20,5 28,60 CH_2 группы в циклах 79,48 2,7 6,30

Для оценки качества нового полупродукта в лабораторных условиях был синтезирован карбамидоформальдегидный олигомер. Для изучения структуры, полученного олигомера, были сняты спектры ЯМР ^{13}C и спектры ЯМР ^1H . Сравнительный анализ ЯМР - спектров позволил выявить структурные особенности и преимущества КФО, синтезированных на основе нового полупродукта (таблица 3). На рисунке 2 приведено графическое изображение ЯМР спектра ^{13}C карбамидоформальдегидного олигомера, синтезированного из нового продукта. Рис. 2 - 100 МГц ^{13}C - ЯМР спектр КФО, синтезированного из нового полупродукта, раствор в DMSO-d_6 На основании ЯМР спектроскопии ^{13}C и ^1H были получены данные о полной конверсии формальдегида в олигомере. Свободный формальдегид представлен только в виде метиленгликолей и олигометиленгликолей. В олигомере, полученном из нового полупродукта, отсутствуют циклические фрагменты - уроны. Структура олигомера, полученного из нового полупродукта, имеет более линейный вид, о чем свидетельствует большее содержание метилольных групп при вторичном атоме азота и метиленовых мостиков у вторичного атома азота. Таблица 3 -

Результаты ЯМР исследований КФО, полученного из нового полупродукта и КФК-85 Показатель Хим сдвиг, м.д КФО из КФК-85 КФО из нового продукт $[-\text{CH}_2\text{Oсвяз.}]/[-\text{CH}_2\text{Oсвоб.}]$, % мол. 99,5/ 0,5 100,0/0 Уроновые циклы (на 100 карбонильных групп) 78,3-78,8 2,5 0 Содержание структурных фрагментов (на 100 метиленовых групп): Метиленовые мостики между Nвтор 47,16 21,6 28,7 Метиленовые мостики между Nвтор и Nтрет 53,94 2,50 21,1 Метилольные группы у Nвтор 65,05 21,7 31,2 Метилольные группы у Nтрет 71,66 9,7 3,9 Метиленэфирные мостики и гемиформали 69,35 22,5 16,0 Метиленгликоли 82,9 0 0 Олигометиленгликоли 88,5-90,5 0,5 0 CH_2 группы в циклах 78,3-78,8 3,5 0

В настоящее время присутствие в КФО свободного формальдегида - существенный недостаток. Особенно активно выделяется свободный формальдегид в процессе формирования различных полимерных материалов в условиях высоких температур. Анализируя полученные результаты по содержанию свободного формальдегида в продуктах синтеза карбамидоформальдегидных полимеров (таблица 4) видно, что полупродукт характеризуется незначительным его уменьшением. В синтезированных же на основе нового полупродукта КФО, методом ЯМР, свободный формальдегид не был обнаружен. Таблица 4 -

Сравнительные результаты содержания свободного формальдегида в продуктах
Продукт [-CH₂Oсвяз]/[-CH₂Oсвоб.], % мол. КФК-85 53,2/46,78 Новый полупродукт
54,9/45,1 КФО из КФК-85 99,5/0,5 КФО на основе нового полупродукта 100,0/0
Выводы 1. Синтезированы и охарактеризованы карбамидоформальдегидные
олигомеры, полученные путем поликонденсации 55% формалина и
карбамидоформальдегидного концентрата (КФК-85). 2. Методом ЯМР ¹³C и ¹H
спектроскопии показано увеличение содержания метилольных групп при
вторичном атоме азота и метиленовых мостиков у вторичного атома азота,
синтезированных карбамидоформальдегидных олигомеров и получены данные о
полной конверсии формальдегида в олигомерах. Свободный формальдегид
представлен только в виде метиленгликолей и олигометиленгликолей.