

А. Г. Пушкарёв, А. Г. Хасанов, В. Ф. Шкоди́ч,
А. М. Кочнев

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СТАБИЛЬНЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Ключевые слова: олигомеры, поликонденсация, карбамидоформальдегидный концентрат, концентрированный формалин, олигомеры, структурный анализ, ЯМР-спектроскопия.

Синтезированы карбамидоформальдегидные олигомеры из нового полупродукта, полученного путем поликонденсации 55% формалина и карбамидоформальдегидного концентрата (КФК-85), в которых не содержится остаточного формальдегида. Методом ЯМР ^{13}C и ^1H спектроскопии проведен сравнительный анализ структуры, синтезированных карбамидоформальдегидных олигомеров и получены данные о полной конверсии формальдегида в олигомерах. Свободный формальдегид представлен только в виде метиленгликолей и олигометиленгликолей.

Keywords: oligomers, polycondensation, urea formaldehyde concentrate, concentrated formaline, structural analysis, NMR spectroscopy.

Urea formaldehyde oligomers derivatized from preproduct (got out of 55% formaline and urea formaldehyde concentrate) with no remnant formaldehyde are synthesized. Comparative exercises of synthesized urea formaldehyde oligomers structure are performed using NMR ^{13}C and ^1H spectroscopy. Details of full conversion of formaldehyde in oligomer are obtained. Free formaldehyde is exposed in methylene glycol and oligomeric methylene glycol forms only.

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-, олигометилкарбамидов, 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 20°C, 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 - d₆.

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 метилэфирных 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.

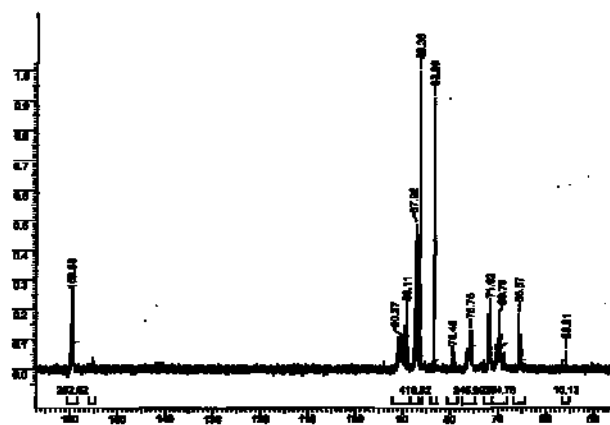


Рис. 1 – 100 МГц ^{13}C – ЯМР спектр продукта конденсации КФК-85 и 55% формалина, раствор в ДМСО-d₆

Таблица 2 – Структурный анализ продукта КФК-85 и нового полупродукта, проведенный методом ЯМР ^{13}C и ^1H

№ пп	Показатель	Хим сдвиг, м.д	КФ К-85	Новый полу-продукт
1	$[-\text{CH}_2\text{O}_{\text{связ.}}]/[-\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$		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 $\text{N}_{\text{втор}}$	46,9-47,1	0
		Метиленовые мостики между $\text{N}_{\text{втор}}$ и $\text{N}_{\text{трет}}$	55,61	0
		Метилольные группы у $\text{N}_{\text{втор}}$	65,67	8,1
		Метилольные группы у $\text{N}_{\text{трет}}$	69,76	13,2
		Метилэфирные мостики и гемиформали	89,9-90,37	51,9
		Метилгликоли	83,39	3,6
		Олигометилгликоли	86,36-87,22	20,5
	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.

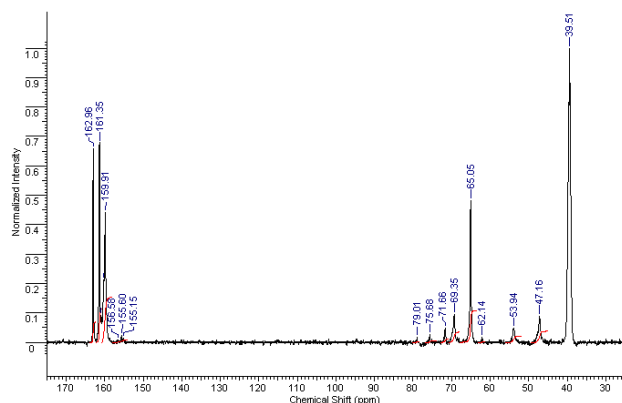


Рис. 2 – 100 МГц ^{13}C – ЯМР спектр КФО, синтезированного из нового полупродукта, раствор в DMSO-d_6

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 продукта
[$-\text{CH}_2\text{O}_{\text{связ.}}$]/[$-\text{CH}_2\text{O}_{\text{своб.}}$], % 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 $\text{N}_{\text{втор}}$	47,16	21,6	28,7
	Метиленовые мостики между $\text{N}_{\text{втор}}$ и $\text{N}_{\text{трет}}$	53,94	2,50	21,1
	Метилольные группы у $\text{N}_{\text{втор}}$	65,05	21,7	31,2
	Метилольные группы у $\text{N}_{\text{трет}}$	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	[$-\text{CH}_2\text{O}_{\text{связ.}}$]/[$-\text{CH}_2\text{O}_{\text{своб.}}$], % 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 ^{13}C 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.

Литература

1. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит / А.А. Леонович // Спб.: Химиздат, 2003. – 192 с.
2. В.П. Кондратьев, В.И. Кондращенко. Синтетические клеи для древесных материалов / В.П. Кондратьев // Спб.: Мир, 2004. – 520 с.
3. Слоним И.Я., Урман Я.Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепных полимеров / И.Я. Слоним, Я.Г. Урман // М.: Химия, 1982. – 240 с.