

УДК 547.914:678.652

С.В. Федорченко¹, С.А. Курта¹, М.Я. Горланова¹, М.С. Курта²

Дослідження синтезу форконденсату для карбамідоформальдегідних смол

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Фірма «VAVIN», м. Калуш Івано-Франківської обл., Україна

Досліджено технологічний процес одержання форконденсату – продукту приєднання формальдегіду до карбаміду, який використовується для другої стадії поліконденсації у промисловому виробництві карбамідоформальдегідних смол. На основі отриманих результатів запропоновано оптимальні технологічні параметри проведення синтезу форконденсату.

Ключові слова: карбамідоформальдегідні смоли, форконденсат, оптимальні технологічні параметри, температура реакції, мольне співвідношення реагентів, в'язкість, рН, вільний формальдегід.

S.V. Fedorchenko¹, S.A. Kurta¹, M.Ya. Horlanova¹, M.S. Kurta²

The investigation of synthesis of forcondensate for urea-formaldehyde resins

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²«VAVIN», Kalush, Ivano-Frankivsk region, Ukraine

The technological process of synthesis of forcondensate – a product of the joining of the formaldehyde to carbamide, which is used for the second stage of the polycondensation in industrial production of urea-formaldehyde resins has been investigated. On the base of obtained results there were suggested the optimal technology parameters of the forcondensate synthesis.

Key words: urea-formaldehyde resins, forcondensate, optimal technology parameters, reaction temperature, mole correlation of the reagents, viscosity, pH, free formaldehyde.

Стаття поступила до редакції 20.10.2009; прийнята до друку 20.11.2009.

Вступ

Виробництво карбамідоформальдегідних смол (КФС) має важливе практичне значення завдяки їх низькій вартості, багатій сировинній базі та виключно цінним технічним і фізико-хімічним властивостям. Найважливішу галузь застосування КФС складають клеї на їх основі, які в значних кількостях використовуються в деревообробній промисловості у виробництві деревинно-стружкових і деревинноволокнистих плит, фанери і меблів. Основними технологічними перевагами карбамідо-формальдегідних смол є низька

собівартість, висока адгезійна здатність, велика швидкість твердіння, низька в'язкість при високій концентрації і температурі, стабільність при зберіганні, що забезпечує можливість регулювання в'язкості, безбарвність, світлостійкість, твердість, високий дуговий опір [1]. Приріст світового виробництва карбамідо-формальдегідних смол в останні роки складає приблизно 3,6% на рік у залежності від загального стану економіки регіону [2].

Для багатьох вітчизняних підприємств деревообробної промисловості залишається надзвичайно актуальною проблема одержання

низькотоксичних стабільних карбамідоформальдегідних смол для випуску якісних і конкурентоспроможних виробів. Постійним і першочерговим завданням у дослідженні синтезу карбамідоформальдегідних смол залишається розроблення і уточнення механізмів основних стадій їх отримання, виявлення властивостей сировини, карбамідоформальдегідних сполук і технології їх виробництва. Тільки такий підхід до справи допоможе отримувати продукт високої якості при найменших витратах сировини, праці і засобів виробництва.

Як показує досвід, необхідний індивідуальний вибір способу покращення властивостей смол, зокрема зменшення їх токсичності і підвищення стабільності при зберіганні. Перспективним напрямком для покращення характеристик смоли є синтез КФС із наперед заданими властивостями, що значно економічніше і технологічніше для виробництва деревинних плит [3-9].

На виробництві КФС ВАТ «Оріана» смоли отримують неперервним гетерофазним способом, за яким в реакційній колоні розчин карбаміду взаємодіє з формальдегідомісними газами, одержаними окисненням метанолу. Утворений форконденсат конденсується на стадії поліконденсації у макромолекули смоли. В гетерофазному способі об'єднуються дві стадії: адсорбція формальдегіду із контактних газів і його приєднання до карбаміду. Тепло, що виділяється при екзотермічній реакції взаємодії формальдегіду і карбаміду, та виноситься з контактними газами, дозволяє проводити одночасне випарювання конденсаційного розчину і отримувати на виході з реакційної колони розчин з високою концентрацією моно- і диметилolkарбаміду. Спосіб має декілька стадій:

- одержання формальдегідомісних газів з метанолу на срібному катализаторі;
- процес приєднання формальдегіду до карбаміду з утворенням моно- і диметилolkарбамідів;
- процес кислій конденсації метилолкарбамідів до карбамідоформальдегідних смол;
- доконденсація карбамідоформальдегідних смол додаванням карбаміду і їх стабілізація;
- сорбція шкідливих речовин і відхідних газів та ректифікація надсмольних вод.

Повнота взаємодії газового формальдегіду з розчином карбаміду, а також склад утворених при цьому продуктів при неперервному проведенні процесу залежить від таких факторів: склад контактних газів і концентрація в них формальдегіду, метанолу і води; температури, з якою контактні гази подаються в колону синтезу; концентрація розчину карбаміду, який поступає в колону; тривалості контакту карбаміду і формальдегіду в колоні; температури процесу; мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду, які подаються в колону.

Метою даної роботи є оптимізація і вдосконалення існуючої технології отримання КФС неперервним гетерофазним способом із метою поліпшення якісних характеристик смол.

I. Експериментальна частина

Для оптимізації і вдосконалення існуючого технологічного процесу синтезу карбамідоформальдегідних смол неперервним способом проводили детальне вивчення стадії приєднання формальдегіду до карбаміду, на якій утворюється форконденсат, в цеху КФС ВАТ «Оріана». Технологічна схема конденсації являє собою каскад реакторів. Дослідження діючого виробництва показало, що в реакторі взаємодії розчину карбаміду з формальдегідомісними газами, де утворюється основний технологічний розчин – форконденсат, за висотою реактора не забезпечується підтримання оптимальних параметрів технологічного режиму й співвідношення реагентів [10].

Причинами виникнення труднощів є:

1. Апаратне оформлення процесу (реакційна колона) дещо невдале: діаметр колони занадто великий, внаслідок чого ефективність контакту газового формальдегіду з карбамідом недостатня. Це веде до «проскоку» газового формальдегіду і супроводжується його значними втратами (15-20% в перерахунку на метанол).

2. Нестабільний технологічний режим (t , pH , співвідношення $K:F$) встановлений так, що колона може працювати лише 10-12 днів, впродовж яких вона забувається і стає непрохідною.

3. Значна тривалість перебування смоляної основи форконденсату в кубі колони та зоні впливу газів з великим вмістом формальдегіду разом з іншими факторами призводить до утворення нерозчинних продуктів, які забивають насадку і перетоки.

4. Вихід смоли за метанолом складає 80-85%, замість запланованих 96-98% внаслідок того, що:

- кількість надсмольних вод виявилась значно більшою, ніж передбачалось;
- надсмольні води, які містять 3-5% формальдегіду, не можна використовувати для розчинення карбаміду через утворення нерозчинних продуктів передчасної взаємодії надлишку карбаміду з формальдегідом – поліметилolkарбамідів, які забивають трубопроводи, ротометри і т.п., та сприяють швидкій зупинці реакційної колони.

5. Зменшення енергозатрат виявилось незначним внаслідок того, що реакційні колони і апарати каскаду реакторів після 10-12 днів роботи потребують 3-7-денного пропарювання.

6. Форконденсат низької якості, а саме: у вигляді паст (неповна конденсація), не витримує необхідного терміну зберігання, ключові властивості КФС на його основі недостатні,

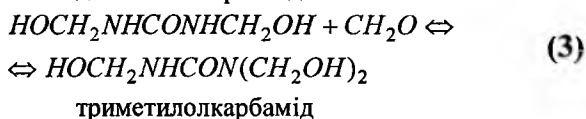
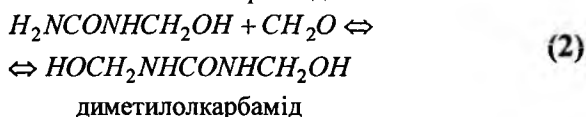
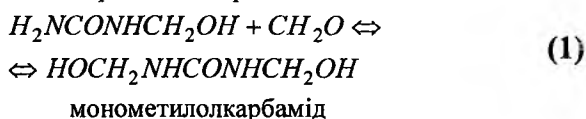
внаслідок чого при застосуванні часто отримують брак.

Наведені недоліки відносяться лише до даної технології та апаратури, не заперечуючи перспективність самого способу. Тому, для встановлення оптимальних умов проведення реакції взаємодії розчину карбаміду з газовим формальдегідом у реакційній колоні досліджувався вплив мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду, температури й рН реакційного середовища на фізико-хімічні характеристики одержуваних форконденсатів. Для вивчення роботи реактора технологічної лінії цеху КФС з нього впродовж тривалого часу відбирались проби форконденсаційного розчину за зонами (царгами) реактора та проводився аналіз згідно ГОСТу 14231-88.

II. Результати та обговорення

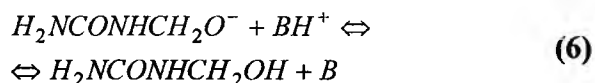
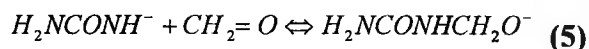
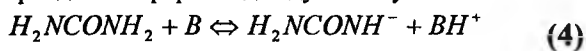
Реакції взаємодії карбаміду з формальдегідом характеризуються такими закономірностями: вони проходять в декілька стадій, напрям яких залежить від температури, значення рН, концентрації реагентів. Залежно від умов проведення реакції в результаті поліконденсації карбаміду і формальдегіду можливе утворення індивідуальних кристалічних речовин, розчинних олігомерних продуктів, а також неплавких, нерозчинних у воді та органічних розчинниках аморфних полімерів.

Первинними продуктами реакції взаємодії карбаміду з формальдегідом є метилольні похідні карбаміду. Реакції утворення метилолкарбамідів можна представити рівняннями:



Формальдегід у водному розчині існує головним чином у вигляді метиленгліколей або поліметиленгліколей. Проте в реакцію з карбамідом формальдегід вступає тільки в безводній альдегідній або в її резонансній формі. Це пояснюється тим, що швидкості реакцій деполімеризації полігліколей і дегідратації метиленгліколей такі великі, що не впливають на швидкість взаємодії формальдегіду з карбамідом.

Механізм основного каталізу реакції приєднання формальдегіду є наступним:



Як клеючі, так і фізико-хімічні властивості КФС залежать від цілого ряду факторів, і в першу чергу, від мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду, температури і величини рН в реакційній колоні. У зв'язку з цим вивчався вплив цих факторів на перебіг реакції взаємодії карбаміду з формальдегідом і характеристики одержуваних форконденсатів.

Однією з найважливіших умов отримання якісних смол є чітко визначене співвідношення карбаміду і формальдегіду. При інших рівних технологічних параметрах співвідношення карбаміду і формальдегіду К : Ф визначає склад реакційного розчину, в тому числі вміст метилольних груп, від якого залежить якість отримуваних КФС. З реакційної колони виходить не готова смола з вмістом метилольних груп 14-20%, а лиш смоляна основа – форконденсат – із вмістом метилольних груп 25-50% і вільного формальдегіду 3,5-5,5% та рН = 6,5-8,0, яка перетворюється в готову смолу лише через декілька годин, пройшовши кислу конденсацію на каскаді реакторів.

При невдало підбраному співвідношенні реагентів, зокрема занадто низькому мольному співвідношенні Ф:К (Ф:К < 1,6:1), отримуються форконденсати з низьким вмістом метилольних груп. Смола, отримана з такого форконденсату, має низьку розчинність, низькі клеючі властивості через низький ступінь поліконденсації і не витримує необхідного терміну зберігання. Адже, стабільність смоли збільшується із зростанням вмісту формальдегіду, як вільного, так і зв'язаного (метилольні групи). При нестабільному співвідношенні формальдегіду і карбаміду (Ф:К) можливе утворення метиленапохідних карбаміду, яке призводить до дестабілізації режиму синтезу форконденсату і осадження смоли. Причому при поданні розчину карбаміду протипотоком зверху колони, де є надлишок карбаміду і нестача формальдегіду, умови найсприятливіші для утворення метиленапохідних карбамідів, які нерозчинні у воді і є джерелом пастоутворення.

Відомо, що смоли високої якості можна отримувати при вмісті метилольних груп у форконденсаті 42-44% [4]. Дослідження вмісту метилольних груп дозволило встановити, що такий склад в форконденсаті досягається при мольному співвідношенні Ф : К = 1,8-2 : 1 (рис. 1). При даному співвідношенні реагентів частка моно- і диметилолкарбаміду в загальному вмісті метилольних похідних в форконденсаті складає до 90%, решта 10% приходяться на три- і тетраметилолкарбаміди.

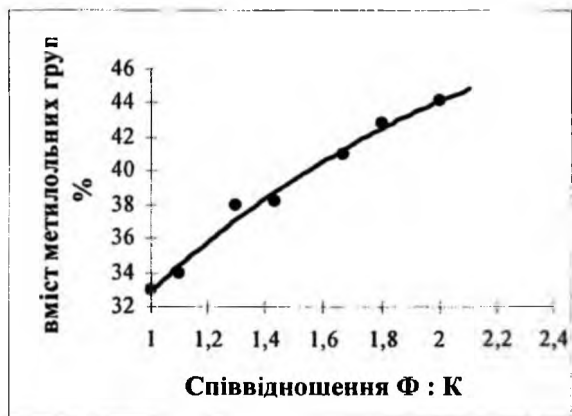


Рис. 1. Залежність вмісту метилольних груп - CH_2OH (%) в форконденсаті від мольного співвідношення формальдегіду і карбаміду (Ф:К) ($\text{pH}=6,5-7$, $T=359-365$ К).

Із зміною температури змінюється швидкість перебігу реакції синтезу КФС і характеристика отриманого форконденсату. З підвищенням температури значно збільшується в'язкість і зменшується вміст метилольних груп в форконденсаті, тобто висока температура процесу сприяє процесу утворення високомолекулярних олігомерів. Окрім того, слід відмітити, що підвищення температури вище 368 К супроводжується різким зростанням в'язкості смоли і закупоркою колони (рис. 2). Зниження температури нище 358 К веде до зменшення розчинності карбаміду і в'язкості форконденсату. Вплив температури пояснюється різними швидкостями реакцій карбаміду і формальдегіду та побічних реакцій процесу утворення КФС. Отже, нестабільність температурного режиму призводить до розладу процесу синтезу форконденсату.

Дослідження залежності умовної в'язкості форконденсату від температури процесу дозволило визначити, що оптимальне значення в'язкості форконденсату (5-10 с) отримується за температурного інтервалу реактора 358-366 К.

З метою визначення зони максимального утворення метилольних похідних аналіз продуктів реакції формальдегіду з карбамідом проводився за зонами (царгами) колони синтезу, результати якого представлені в табл.

З таблиці видно, що при протипотоковому поданні реагуючих компонентів найбільша кількість метилольних похідних утворюється в нижній (I) зоні реактора. У верхній (III) зоні колони їх утворюється від 3 до 8%. Форконденсат, який містить 8% метилольних груп, мутний, і дуже швидко перетворюється в пастоподібну масу внаслідок надлишку карбаміду і нестачі формальдегіду, що приводить до утворення нерозчинних метиленкарбамідів.

Від величини pH залежить склад утворених продуктів, ступінь перетворення і втрати формальдегіду. Причиною цього є те, що для

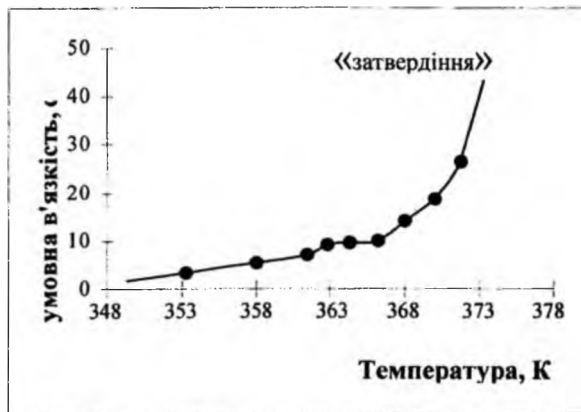


Рис. 2. Залежність умовної в'язкості форконденсату від температури проведення синтезу ($\text{pH}=6,5-7$, $\text{Ф:К}=2:1$).

одержання смол з необхідними характеристиками в реакторі встановлено співвідношення $\text{Ф:К}=2:1$, і воно не дозволяє збільшити кількість карбаміду. Збільшити ступінь поглинання формальдегіду розчином карбаміду можна було б зниженням температури процесу до 348-353 К, що не можливо за вище наведеного. Для зменшення втрат формальдегіду було досліджено залежність поглинання формальдегіду карбамідом залежно від pH розчину.

Як видно з рис. 3, зменшення pH у верхній частині реакційної колони до $\text{pH}=5,5-6$ дозволило б знизити втрати формальдегіду з 20% до 3-4%. Адже, при $\text{pH}=10-11$ процес взаємодії карбаміду з формальдегідом йде дуже повільно, а якраз з таким pH і подається розчин карбаміду на зрошення колони. Однак зниження pH форконденсату до такого рівня приведе до різкого зростання в'язкості реакційної суміші і в кінцевому рахунку до закупорки колони. Тому, запропоновано змінити протипотокову схему подачі реагентів на колону наступним чином: подачу розчину карбаміду слід проводити в нижню частину куба колони, де за рахунок входу контактних газів ($\text{pH}=4-4,5$) pH розчину буде

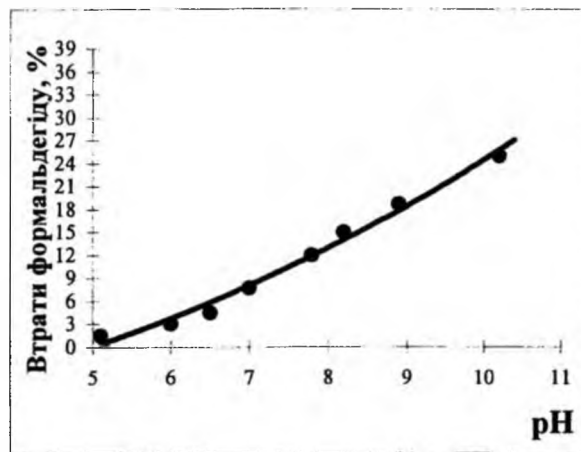


Рис. 3. Залежність втрат формальдегіду (%) від pH реакційного середовища в реакторі ($T=359-365$ К, $\text{Ф:К}=2:1$).

Характеристики продуктів синтезу КФС за зонами реактора

№ синтезу	Зони (царги) реактора	pH	Коефіцієнт рефракції	Сухий залишок, %	Сума груп $-\text{CH}_2\text{OH}$ і вільного CH_2O , %	Вільний формальдегід, %
1	I зона	6,8	1,45	52,9	22,8	3,93
	II зона	7,5	1,475	72,0	20,77	2,93
	III зона		1,350		8,28	3,7
	на виході з реактора	6,7	1,465	67,3	29,2	2,55
2	I зона	7,35	1,460	64,8	27,07	3,04
	II зона	7,35	1,458	63,9	25,9	2,05
	III зона	6,4	1,334		5,02	3,6
	на виході з реактора	6,8	1,461	65,2	32,93	2,47
3	I зона	7,2	1,466	67,8	25,48	2,75
	II зона	7,1	1,462	66,0	25,32	1,67
	III зона	6,15	1,342		5,88	4,21
	на виході з реактора	6,75	1,474	71,6	28,36	1,44
4	I зона	6,7	1,440	55,1	29,07	4,35
	II зона	6,93	1,451	60,4	27,68	1,81
	III зона	6,65	1,340		3,21	2,57
	на виході з реактора	6,75	1,464	66,8	30,44	2,76
5	I зона	7,15	1,461	65,2	26,96	3,4
	II зона	6,7	1,453	61,4	25,77	1,21
	III зона	6,85	1,341		3,1	1,95
	на виході з реактора	7,0	1,464	66,8	28,76	2,41
6	I зона	6,65	1,462	66,0	27,1	2,94
	II зона	6,85	1,451	60,4	25,38	2,02
	III зона	6,25	1,334		3,29	2,05
	на виході з реактора	6,85	1,462	66,0	30,35	3,85

підтримуватися на рівні 5,5-6. Для попередження перебігу побічних реакцій в барботажному шарі, а також підтримування необхідного pH в форконденсаті, що подається на каскад реакторів, потрібно у другу царгу подавати 2-3 %-й розчин луку в такій кількості, щоби готова смоляна основа мала pH = 6,5-7 [11].

Висновки

1. Вивчено залежність фізико-хімічних характеристик форконденсату карбамідоформальдегідних смол від співвідношення формальдегіду і карбаміду (Ф : К), температури та

pH під час взаємодії розчину карбаміду з газовим формальдегідом у реакторі технологічної лінії одержання КФС. Визначено оптимальні технологічні параметри реакції взаємодії реагентів:

- $T = 358-362 \text{ K}$;
- $\Phi : K = 1,8 - 2 : 1$;
- $\text{pH} = 5,5-6$;
- Вміст вільного формальдегіду – 2,5-3,5 %.

2. Для дотримання оптимальних технологічних умов запропоновано змінити існуючу протипотокову схему подання реагентів в реакційну колону одержання форконденсату.

Література

1. Виршпа З., Бжезинский Я. Аминопласты. – М.: Химия, 1973. – 342 с.
2. Elvira Greiner, Frederic Dubois, Akihiro Kishi. Market Will Determine Nature of Composites // Wood Technology. – 2000. – Vol.11, N 6. – P. 38.
3. Рыбару Д., Джама Р. Влияние технологических факторов на снижение содержания свободного формальдегида в древесноволокнистых плитах // Деревообрабатывающая промышленность. – 1988. – № 2. – С. 64–67.
4. Баженова А.В., Машкен Е.Г., Томилова С.В., Бурындин В.Г. Влияние состава конденсационного раствора на свойства карбамидоформальдегидных олигомеров: материалы IX Междунар. конф. молодых ученых [“Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений”], (Казань, 25-27 окт. 1998 г.) / Казанский госуд. ун-т. – Казань: Казанский госуд. ун-т, 1998. – С.56.

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

5. **Келлнер М., Седлячик М.** Развитие производства мочевиноформальдегидных смол с пониженной токсичностью: материалы Междунар. конф. [“Лесобработывающая промышленность”], (Чехословакия, Зволен, 14-16 сент. 1982 г.). – С. 302–308.
6. **Свиткина М.М., Терев А.С., Шварцман Г.М.** Малотоксичные карбамидные смолы в деревообрабатывающей промышленности. – М.: ВНИПИЕСИ Леспром, 1972.–195 с.
7. **Анохин А.Е.** Карбамидная смола для производства малотоксичных древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность. – 1988. - №10. – С.10–12.
8. **Задорожная Н.В., Тисленко С.Г., Глазков С.С., Колешня А.Д.** Снижение токсичности модифицированных карбамидоформальдегидных смол: материалы научно-практического семинара [“Состояние и перспективы развития производства древесных плит”], (Балабаново, 15-17 сент. 2000 г.). – С. 25.
9. **Федорченко С.В., Курта С.А., Хабер М.В.** Вивчення особливостей одержання карбамідоформальдегідних смол на основі форконденсату // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 106–110.
10. **Хабер М.В., Курта С.А.** Дослідження технологічного процесу одержання карбамідоформальдегідних смол з метою покращення їх властивостей і зменшення токсичності: проміжний звіт / ВАТ "Оріана". – Калущ, ВАТ "Оріана", 1995. – 35 с.
11. **Спосіб одержання низькотоксичної карбамідоформальдегідної смоли:** Пат. 37272, Україна. МПК С 08 G 12/12 / С.В. Федорченко, С.А. Курта, О.С. Курта. – Заявл. 19.05.08, Опубл. 25.11.08, Бюл. №22. – 5 с.

Федорченко С.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Горланова М.Я. – студентка ІV курсу спеціальності «хемія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Курта М.С. – менеджер фірми “Vavin”.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.