

Микола Хабер, Сергій Курта, Софія Федорченко

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

Вступ

Карбамідоформальдегідні смоли (КФС) утворюють клеєві сполуки, які у великих кількостях застосовуються в деревообробній промисловості у виробництві ДСП, фанери, меблів та в інших галузях народного господарства. Широке використання КФС зумовлене їх дешевизною і деякими перевагами у порівнянні з іншими синтетичними смолами, а саме: висока адгезійна здатність, велика швидкість твердіння, низька в'язкість при високій температурі[1, с.5].

У зв'язку з виходом української продукції на світовий ринок гостро виникла проблема в отриманні низькотоксичної смоли з мінімальним вмістом вільного формальдегіду і високою живучістю. Оптимальне розв'язання цієї проблеми сприятиме покращенню екологічної ситуації оточуючого середовища. Адже КФС, які отримані при порушенні чи при недосконалості технології, виділяють формальдегід, який при перевищенні рівня допустимої концентрації в приміщенні і тривалості впливу негативно відбивається на здоров'ї людини. Цей недолік клеїв на основі КФС, тобто надлишкове виділення формальдегіду, при застосуванні певної технології синтезу КФС можна усунути.

Основною в синтезі КФС є реакція взаємодії карбаміду з формальдегідом, яка протікає в декілька стадій. На першій стадії незалежно від умов протікання реакції проходить приєднання формальдегіду до амідної групи карбаміду з утворенням метилольних похідних. На другій стадії метилольні похідні конденсуються, утворюючи лінійні макромолекули смоли. Цей процес є дуже складним і залежить від умов проведення реакції[2, с.125].

З літературного огляду[1, с.5; 2, с.125; 3, с.5; 4, с.4; 5, с.3; 6, с.226; 7, с.5; 8, с.5] випливає, що на якість смоли впливають 5 основних факторів: мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду, рН реакційного середовища, температура реакції на всіх стадіях процесу, використання на останній стадії синтезу вакуумної випарки та час синтезу.

В цих роботах приділено мало уваги стадії конденсації як визначній для одержання смоли високої якості. В літературі[1, с.5, 2,

с.125; 3, с.5; 4, с.4; 5, с.3; 6, с.226; 7, с.5; 8, с.5] вказаний широкий діапазон рН і температури синтезу КФС, тому в цих дослідженнях надаємо більшої уваги стадії конденсації з метою конкретного визначення діапазону параметрів проведення процесу. Підбір умов синтезу дозволяє отримати КФС з необхідними характеристиками.

Експериментальна частина

На ВАТ "Оріана" КФС отримують безперервним газофазним методом, за яким розчин карбаміду взаємодіє з формальдегідомісткими газами, утвореними окисленням метанолу. Технологічна схема стадії конденсації являє собою ряд реакторів, розміщених каскадом.

Для встановлення оптимальних умов проведення синтезу КФС протягом тривалого часу відбирались проби конденсаційного розчину смоли з основних реакторів технологічної лінії.

Згідно ГОСТ 14-231-88 визначались такі характеристики смоли:

- масова частка сухого залишку, %;
- масова частка вільного формальдегіду, %;
- умовна в'язкість при 20 °С по ВЗ – 1 з $d = 5,4$ мм, с;
- рН (водневий показник).

Було досліджено концентрацію метилольних груп (%) для виявлення більш конкретної картини проведення процесу на каскаді реакторів.

Для детальнішого вивчення стадії поліконденсації в цеху КФС і одержання низькотоксичної смоли зі стабільними властивостями було зібрано лабораторну установку, яка дала змогу відтворити роботу каскаду реакторів з достатньо високою точністю. Установка складається з термостата з автоматичним регулятором температури і вмонтованим рН-метром, гідрозатвора і холодильника. Синтез проводився із дотриманням всіх умов проведення синтезу і технологічного регламенту. Реакційна суміш моно- і диметиллопохідних для експерименту відбиралась із реактора поз.15 в термос, що допомогло максимально зберегти всі її параметри. Також було модифіковано пропелерну мішалку для досягнення повного змішування реакційної суміші і тим самим запобігання повної або часткової желатинізації смоли в реакторах.

При проведенні синтезів змінювались такі основні параметри технологічного процесу як рН середовища, температура та час проведення синтезу.

Обговорення результатів

У результаті проведених досліджень були побудовані графічні залежності зміни параметрів смоли залежно від часу проведення синтезу по каскаду реакторів технологічної лінії в цеху КФС ВАТ "Оріана". Ці дані дозволяють визначити найоптимальніші умови синтезу КФС.

Одним з вирішальних факторів при визначенні можливості застосування смоли є в'язкість [8, с.5]. На рис. 1 відображено зміну в'язкості передконденсато-конденсаційного розчину моно- і диметиллолпохідних - з часом синтезу, починаючи із стадії лужної конденсації через кислу конденсацію до стадії стабілізації смоли.

Як видно з рис. 1, спостерігається різке зростання в'язкості в середньому від 8 с до 32 с за 1 год. кислої конденсації, що проводиться у реакторі (поз. 22). Це різке зростання пояснюється тим, що в реакторі поз. 22 під час кислої конденсації йдуть інтенсивні реакції поліконденсації моно- і диметиллолпохідних з формальдегідом і між собою, що приводить до утворення низькомолекулярних олігомерів КФС, в'язкість яких у 3-4 рази вища, ніж в'язкість передконденсатора.

При подальшому синтезі в'язкість наростає повільніше, тому що процес проводиться вже в лужному середовищі, при розкисленні смоли в реакторі поз. 24 через 2 - 3 год. і проходженні каскаду реакторів до стандартизатора (поз. 29) протягом наступних 8 - 12 год. На цьому етапі в'язкість зростає на 10 - 20 с, але не більше, як на 20 % в порівнянні з вихідною в'язкістю.

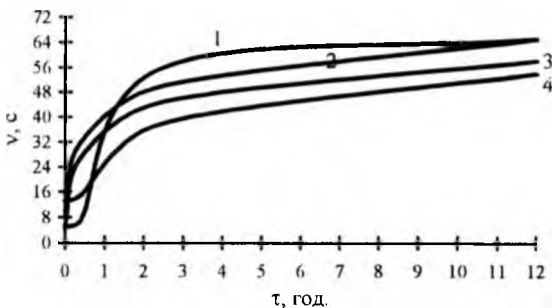


Рис.1. Залежність в'язкості конденсації розчину моно- і диметилольних похідних від часу синтезу.

На рис. 2. наведені криві залежності масової частки (%) сухого залишку конденсаційного розчину від часу синтезу. Дані вказують на інтенсивне зростання процентного вмісту сухого залишку

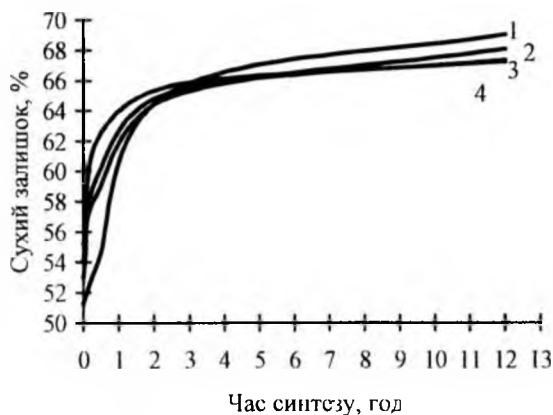


Рис.2. Залежність масової частки сухого залишку конденсаційного розчину від часу синтезу

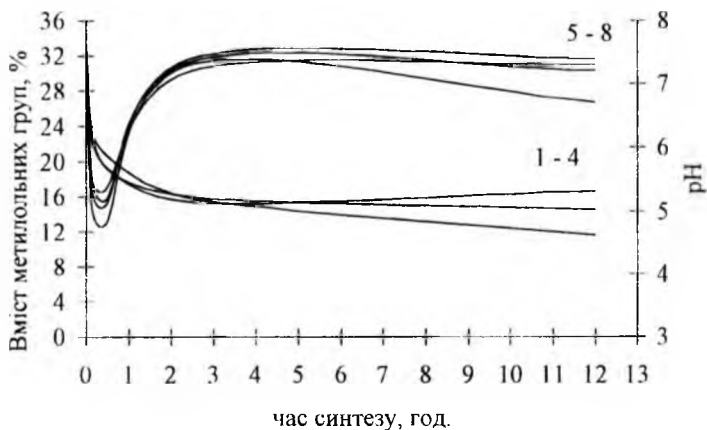


Рис. 3. Залежність масової частки метилільних груп $-CH_2OH$ (1 - 4) та pH (5 - 8) смоли від часу синтезу

протягом перших двох годин синтезу в середньому від 52 % до 64 %. За наступні 10 год. вміст сухого залишку зростає лише на 2 – 4 % Отже, реакція поліконденсації з утворенням олігомерної КФС найінтенсивніше проходить за перші 2 год. синтезу.

На рис. 3. зображені криві залежності вмісту метилольних груп CH_2OH та іонів водню (рН) у смолі від часу контакту. Криві 1 – 4 підтверджують висновок про те, що найінтенсивніше реакції поліконденсації з використанням кінцевих метилольних груп (моно – і диметиллолпохідних карбаміду) проходять протягом 1-2 год. від початку стадії кислої конденсації. При цьому їх концентрація падає від 28 % до 12 – 14 %, а потім майже не зменшується. Отже, частина метилольних груп в КФС залишається реакційноздатною, що і використовується в процесі зшивання смоли при застосуванні її як клею у виготовленні ДСП, ДВП чи з іншою метою[6, с.226].

Криві 5 – 8 (залежності рН від часу контакту) відображають таку ж характерну зміну концентрації іонів водню за перші дві години, як і при розгляданні попередніх графічних залежностей: рН різко зменшується від 7 до 5 за рахунок додавання закислювача, а далі стабілізується на певному рівні (7 – 7,5) введенням розчину лугу (NaOH).

Аналізуючи залежність однієї з найважливіших характеристик КФС – масової частки вільного формальдегіду – від рН реакційного середовища на стадії кислої конденсації (рис. 4), можна зробити такі висновки.

Після досягнення достатньої кількості метилольних груп на першій стадії синтезу – стадії приєднання формальдегіду до карбаміду – конденсацію можна прискорити зниженням рН реакційної суміші. Підкислення здійснюється шляхом порційного введення H_2SO_4 . Синтез на стадії кислої конденсації в цеху КФС ВАТ "Оріана" проводили при значенні рН 5,0 – 5,2. Але якщо швидкість витрати метилольних груп в результаті реакції конденсації перевищить швидкість їх виникнення в результаті реакції приєднання (при занадто низькому рН), а карбамід не був попередньо настільки метилованим, щоб різниця швидкостей могла бути покрита за рахунок вже існуючих метилольних груп, то відбудеться осадження гідрофобного полімеру, який повністю або частково вільний від гідрофільних груп[4, с.4].

Згідно рис. 4, оптимальним значенням концентрації іонів водню для одержання КФС із зниженим вмістом вільного формальдегіду є рН 4,2 – 4,5. Смола виходить з невеликим вмістом вільного формальдегіду, не втрачаючи при цьому своєї

життєздатності. Ця смола може використовуватись для виготовлення меблів, що йдуть на експорт.

Та недоліками синтезу при даних умовах є дуже малий час контакту з підкислювачем (до 5 хв), а також потенційна можливість повної або часткової желатинізації смоли. Адже при низькому значенні рН йде інтенсивна реакція утворення метиленових зв'язків, зростає в'язкість та зменшується розчинність смоли [3, с.5].

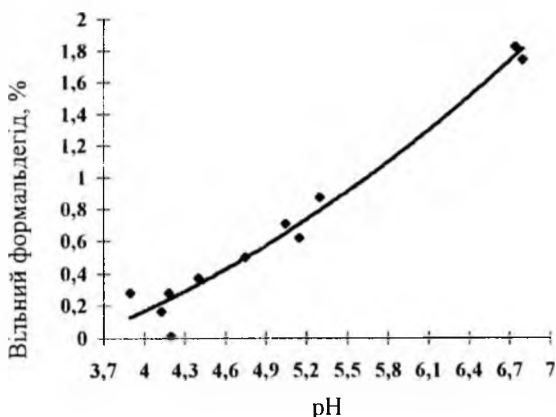


Рис 4. Залежність масової частки вільного формальдегіду від рН реакційного середовища на стадії кислої конденсації

При збільшенні рН конденсаційного розчину процес проходить повільно, повільно зростає й в'язкість смоли. Але даним методом не можна одержувати смолу з низьким вмістом вільного формальдегіду (меншим, за 0,9%), виходячи із технологічних можливостей цеху КФС. При дуже високих значеннях рН на стадії кислої конденсації значно зростає тривалість реакції поліконденсації, утворюється низьков'язкісна смола

Якщо на стадії закислення реакційної суміші підняти температуру, то швидкість реакції значно зростає, що приводить до різкого зростання в'язкості смоли і відповідно до зменшення часу проведення синтезу [7, с.5]. Важливо не пропустити точку розкислення смоли, тобто затримати синтез на погіршій стадії шляхом охолодження реакційної суміші і доведення її до рН 7.

У результаті синтезу при даних умовах було одержано смолу середньої якості із вмістом вільного формальдегіду 0,69 - 0,97%. Та, оскільки встановлення рівноваги реакції карбаміду і формальдегіду ускладнено протіканням побічних реакцій при підвищеній

температурі, недоцільно підтримувати температуру реакції на цьому рівні із-за можливості желатинізації смоли[5, с.3].

Лабораторний експеримент проводився згідно регламенту при температурі 100 - 106 °С на стадії розкислення. При підвищенні температури понад 106 °С спостерігається спінення смоли. Це явище може привести до виривання кришки реактора через утворення надлишкового внутрішнього тиску. Зниження температури реакційної суміші на стадії розкислення приводило до неповного виділення води із суміші і відповідно до заниженого значення в'язкості готового продукту.

При збільшенні часу проведення синтезу на стадії розкислення спостерігався вихід смоли з високою в'язкістю кінцевого продукту і вмістом вільного формальдегіду 0,78 - 0,93 %. Недоліком даної смоли є низька розчинність у воді з утворенням осаду на стінках посудини та високий вміст формальдегіду.

Висновки

1. На основі довготривалого вивчення технологічного процесу одержання КФС у цеху ВАТ "Оріана" досліджено особливості безперервного способу синтезу смол. Кожна стадія процесу, а саме лужної та кислотної конденсації і стабілізації, проходить одночасно в різних реакторах, розділена часом перебування в них смоли. Процес безперервного синтезу регулюється в основному швидкістю подачі реагентів, зміною їх концентрації, що і визначає якісні характеристики смоли. Властивості смоли формуються на стадії кислотної конденсації, тобто протягом перших двох годин синтезу після виходу з реактора (поз. 15). Далі відбувається процес стабілізації смоли і вирівнювання її параметрів.

2. Результати, одержані під час вивчення технологічного процесу та при проведенні лабораторних синтезів, дають можливість визначити найоптимальніші технологічні параметри проведення синтезу КФС по всій технологічній лінії каскаду реакторів у цеху КФС ВАТ "Оріана".

1. Бжезинский Я., Вирпша З. Аминопласты - М. Химия, 1973. - 5 с.
2. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке - М. Лесная промышленность, 1987. - С. 110
3. Заявка ГДР № 209710, МПК: С 08 G 12/12, 30.08.92. Способ получения водного раствора МФС с низким содержанием формальдегида. - 5 с.

4. Заявка ЕПВ № 010068, МПК: С 08 G 12/12, 08.06.86., № 32. Способ получения клеев для древесины. - 4 с.
5. Заявка ЕПВ № 0366879, МПК: С 08 G 12/12, 09.05.90., № 9. Способ получения реакционноспособного клея из смолы на основе карбамида и формальдегида. - 3 с.
6. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. - М.: Химия, 1983. - 226 с.
7. Патент України № 21503, МПК: С 08 G 12/12, 25.07.98., № 2. Спосіб одержання карбамідоформальдегідних смол. - 5 с.
8. Свиткина М.М., Терех А.С., Шварцман Г.М. Малотоксичные карбамидные смолы в деревообрабатывающей промышленности. - М.: ВНИПИЕСИ Леспром, 1972. - 5 с.

Chaber M.V., Kurta S.A., Phedorchenko S.V. Investigation of the technology is obtaining of the ureaformaldehyde resins. We want carry investigation of the technology to be obtain of the urea-formaldehyde resins in the department of the "Oriana", and in the base of the results, we was suggested optimal technology parameters of the synthesis urea-formaldehyde resins.

Fig. 4, Litr. 8