

УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
АМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

***B. Н. Горбунов, В. З. Яшина, В. Д. Моисеев,
И. И. Путинцев, Т. П. Лазутина***

Приведены результаты исследования реакции образования меламиноформальдегидных олигомеров при мольных соотношениях меламина : формальдегид = 1 : 2,25 и 1 : 12. Показано, что при образовании на первой стадии реакции меламина с формальдегидом вторичных метилоламинов (диметилолмеламинов) процесс образования олигомеров может быть ускорен инициатором свободно-радикального типа. Скорость реакции при этом прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Методами калориметрии показано, что при соотношении меламина : формальдегид = 1,0 : 2,25 (в отсутствие инициаторов) реакция олигомеризации является экзотермической. На основании полученных результатов высказано предположение, что в этих условиях реакция олигомеризации протекает через образование ненасыщенных азометиновых групп с последующей их миграционной полимеризацией (полиприсоединением). При образовании на первой стадии реакции третичных метилоламинов (тексаметилолмеламинов) реакция олигомеризации протекает без выделения тепла по конденсационному механизму. При получении на первой стадии реакции смеси вторичных и третичных метилоламинов при олигомеризации возможны оба механизма – поликонденсационный и полимеризационный.

Процесс образования аминоформальдегидных олигомеров (мочевино- и меламиноформальдегидных) до настоящего времени полностью не изучен, что объясняется его сложностью. На основании исследования процесса получения первичных продуктов реакции – метилольных производных – и их взаимодействия считается установленным, что образование аминоолигомеров протекает по механизму ионной поликонденсации [1–5]. Процессы, протекающие на более глубоких стадиях поликонденсации, вследствие низкой растворимости образующихся продуктов изучены в меньшей степени.

Вместе с тем отмечается, что практика получения и переработки аминоолигомеров встречает трудности, которые не всегда могут быть объяснены конденсационным механизмом реакции. Поэтому интерес к исследованию аминоолигомеров не ослабевает.

Так, например, Фаренхорт [6, 7] отмечает ряд несоответствий в реакции образования и свойствах получаемых продуктов конденсации мочевины с формальдегидом общепринятой теории поликонденсации: 1) реакция образования метилольных производных мочевины сильно экзотермична, вследствие чего следует ожидать получения стабильных продуктов, однако метилолмочевины крайне лабильны даже на холода; 2) процесс поликонденсации метилольных производных эндотермичен, однако реакция с образованием метиленмочевины в кислой среде протекает с выделением тепла; 3) предполагаемая структура мочевиноформальдегидных олигомеров – остатки мочевины, соединенные метиленовыми мостиками, противоречит их хорошей растворимости в воде: уже метилендимочевина в воде растворяется плохо.

В пользу взглядов Фаренхорста свидетельствует работа [8], в которой показано отсутствие в отверженных мочевиноформальдегидных олигомерах пространственного строения. В других работах [9] отмечается, что ввод инициатора радикального типа в реакцию мочевины или меламина с формальдегидом как в щелочной, так и в кислой средах позволяет ускорить ее и сдвинуть в сторону повышения завершенности процесса. Такое влияние инициатора можно объяснить наличием в продук-

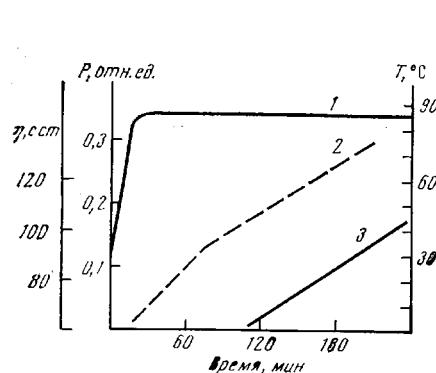


Рис. 1

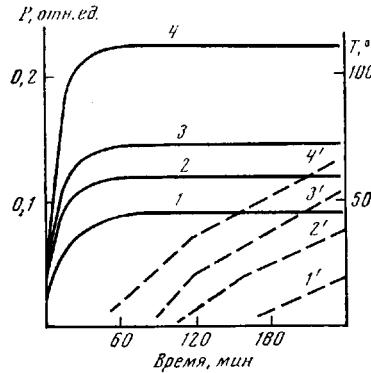


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости завершенности реакции (1), температуры помутнения (2) и вязкости реакционной смеси (3) от времени при реакции меламина с формальдегидом

Рис. 2. Зависимости завершенности реакции (1–4) и температуры помутнения (1'–4') от продолжительности реакции олигомеризации меламина с формальдегидом

Концентрация CH_2O , %: 10 (1, 1'), 15 (2, 2'), 20 (3, 3'), 30 (4, 4')

таких реакции ненасыщенных полимеризационноспособных группировок, например, как полагают Фаренхорст и другие исследователи, азометиновых.

В настоящей работе сделана попытка дополнить существующие представления экспериментальными данными, показывающими особенности реакции образования аминоолигомеров как на начальной, так и на более поздних стадиях. В качестве основного объекта исследования выбраны меламиноформальдегидные олигомеры. Реакцию их образования можно контролировать не только химическим анализом продуктов, но и водными числами и температурами помутнения, косвенно указывающими на изменение молекулярных масс. Кроме того, известная общность в реакциях меламина и мочевины с формальдегидом позволяет распространить полученные результаты на карбамидные олигомеры.

Реакцию меламина с формальдегидом исследовали в условиях, близких к производственным: мольное соотношение меламин : формальдегид = 1 : 2,25, pH 9,5, 80°.

По ходу реакции определяли содержание свободного формальдегида (по Лемме) и метилольных производных (иодометрически) параллельно с температурами помутнения 3%-ных растворов олигомеров. Кроме того, определяли вязкость реакционных растворов на разных стадиях реакции и снимали ИК-спектры.

При проведении реакции с использованием формалина 35%-ной концентрации (рис. 1) было отмечено наступление постоянной концентрации метилольных групп уже через 15 мин. Завершенность реакции составляла 0,32 и не изменялась на протяжении всего времени реакции. Однако рост вязкости и температур помутнения продолжался, что указывало на продолжение на этой стадии каких-то процессов, приводящих к изменению молекулярных масс или агрегации молекул.

Исходя из полученных данных, можно было предположить, что постоянная концентрация метилольных групп сохраняется благодаря восстановлению количества формальдегида в реакции за счет деструкции полимеров формальдегида, содержащихся в его концентрированных водных растворах. С целью снижения их влияния были поставлены в тех же условиях и соотношениях опыты с формалином различной концентрации, результаты которых приведены на рис. 2. Из полученных данных видно,

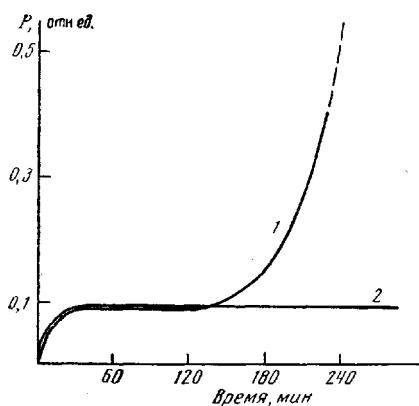


Рис. 3

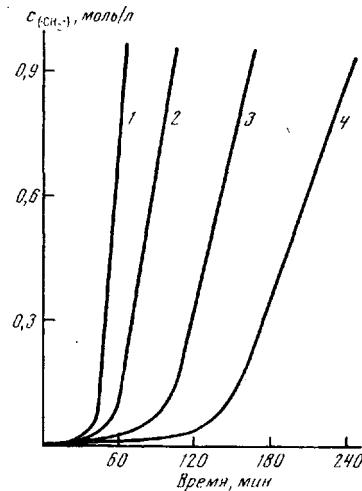


Рис. 4

Рис. 3. Сопоставление реакции олигомеризации меламина с формальдегидом в присутствии (1) и в отсутствие (2) перекисного инициатора ($1,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л персульфата калия)

Рис. 4. Изменение концентрации групп $-CH_2-$ от продолжительности реакции олигомеризации меламина с формальдегидом в зависимости от концентрации перекисного инициатора $c \cdot 10^{-3} = 3,51$ (1), $2,44$ (2), $1,75$ (3) и $1,22$ моль/л (4)

что, несмотря на снижение исходной концентрации формальдегида до 10 вес. %, рост вязкости и температур помутнения отмечался на стадии постоянной концентрации метилольных групп, как и в первом опыте. Это указывает на действительное достижение равновесия реакции по содержанию метилольных групп. ИК-спектры, как и в предыдущих опытах, не показали какого-либо изменения состава функциональных групп. Поэтому представляло интерес выяснить характер реакции на этой стадии. Нами было предположено, что здесь происходит образование и превращение ненасыщенных азометиновых группировок. Для карбамидных олигомеров это предположение было высказано Фаренхорстом и другими исследователями. Для меламиноформальдегидных олигомеров, согласно Виршле [10, 11], это направление реакции отрицается. Влияние инициаторов радикального типа, таких, как перекись бензоила, персульфат калия, на реакцию образования мочевино- и меламиноформальдегидных олигомеров нами было показано в работах [9, 12]. При этом отмечалось ускорение и углубление реакции олигомеризации. В настоящей работе нами исследовано влияние различных количеств персульфата калия на реакцию в описываемых условиях с использованием 10%-ного водного раствора формальдегида (рис. 3).

Даже незначительные количества персульфата калия ускоряют реакцию и повышают ее завершенность; отмечаются резкий рост температур помутнения и переход раствора в гель (пунктир на рис. 3) при температуре реакции.

Показано, что скорость реакции на сравнимых прямолинейных участ-

ках кривых (рис. 4) прямо пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора c , что характерно для истинных полимеризационных процессов (рис. 5). Это свидетельствует в пользу присутствия в продуктах реакции ненасыщенных полимеризационноспособных группировок. Ввиду сложности реакций меламина с формальдегидом и зависимости ее от исходного соотношения компонентов [13] было важно получить, не прибегая к помощи инициаторов радикального типа, дополнительные данные о характере процесса образования меламиноформальдегидных

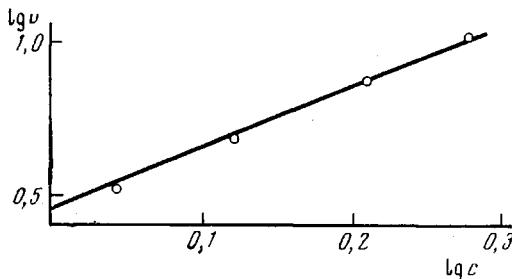


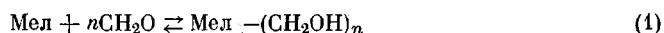
Рис. 5. Зависимость логарифма скорости реакции олигомеризации от логарифма концентрации инициатора

олигомеров. Поэтому следующая стадия работы состояла в определении динамики выделения тепла в реакции меламина с формальдегидом при pH 9,5 и 80° в реакциях с различным мольным соотношением компонентов — 1,0 : 2,25 и 1 : 12. Последнее соотношение взято из расчета на образование гексаметиломеламина. Поскольку в этом соединении все свободные водороды аминогрупп замещены на метилольные, можно ожидать только реакции поликонденсации по этим группам без влияния каких-либо других реакций и соответственно оценить тепловой эффект. Опыты проводили на калориметре CRMT (калориметр типа Кальве с одной ячейкой). Тепловая калибровка прибора и измерение его калориметрических констант [14] позволили учитывать инерционность прибора и получать правильную зависимость теплоты q , выделившейся в реакционной смеси, от времени. Параллельно в тех же условиях ставили опыт в стекле с анализом проб по ходу реакции; идентичность протекания реакции в стекле и калориметре контролировали по анализу последней пробы. Полученные кривые тепловыделения и анализа приведены на рис. 6. Из рис. 6, а видно, что в начале реакции концентрация метилольных групп быстро нарастает и через 10–15 мин. становится постоянной. Концентрация метиленовых групп (определенная как разность между начальной концентрацией формальдегида и суммой метилольных групп и свободного формальдегида) нарастает аналогично и становится постоянной через 30–40 мин. Теплота же продолжает выделяться и после этого. Если считать, что теплота в первые 10 мин. реакции выделилась в результате суммарного процесса растворения меламина и образования метилольных групп, то она оказывается равной 1–2 ккал/моль метилольных групп. Приняв теплоту растворения меламина близкой теплоте растворения мочевины (−3,6 ккал/моль), получим, что теплота образования метилольных групп, равная 4,6–5,6 ккал/моль, представляется разумной величиной [11]. Дальнейшее тепловыделение следует приписать реакциям, которые не контролируются нашим анализом. Мы полагаем, что это реакции азометиновых групп, в том числе реакции полимеризации. Если принять, что в этих реакциях приняло участие число молей, равное стационарной концентрации метиленовых групп (точнее, исчезнувшего формальдегида), то суммарная теплота этих реакций окажется равной 15–25 ккал/моль, т. е. она довольно велика, что также свидетельствует в пользу возможных реакций полимеризации. Из рис. 6, б видно, что здесь концентрация метилольных групп в течение 30–60 мин. достигает максимума и затем падает. При

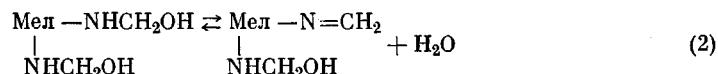
этом образуется примерно столько же метиленовых групп, сколько исчезает метилольных. Теплота быстро выделяется в течение первых 30–40 мин., затем перестает выделяться. Если, как и ранее, приписать эту теплоту растворению меламина и реакции образования метилольных групп, то теплота последней окажется равной 5–7 ккал/моль. Дальнейшие превращения метилольных групп в метиленовые идут без существенного выделения тепла. Таким образом, в этом случае механизм процесса должен быть иным, чем в опыте с мольным соотношением 1,0 : 2,25, и протекать, видимо, без участия экзотермических реакций азометиновых групп.

При рассмотрении всех возможных направлений реакции полимеризации мы остановились на механизме миграционной полимеризации, предложенном нами в работе [9], который приводит к получению продуктов, описанных рядом исследователей для поликонденсационных процессов [13, 15, 16].

1 - я стадия

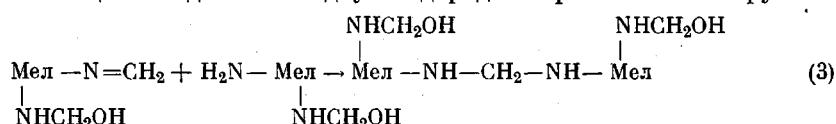


2 - я стадия

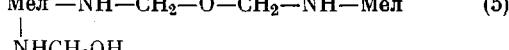
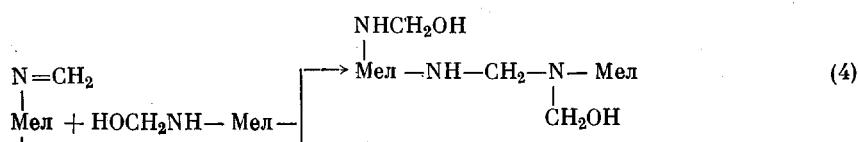


3 - я стадия

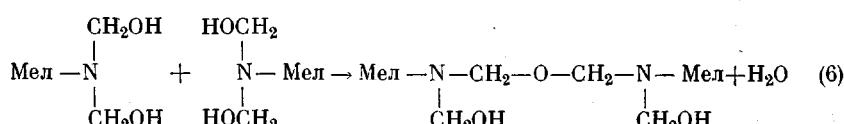
а) при замещении одного или двух водородов в разных аминогруппах



б) при замещении до 4–5 атомов водорода



в) при замещении до 6 атомов водорода



(Мел – остаток меламина).

Вероятность предложенных нами реакций подтверждается различной активностью амино-, имино- и метилольных групп в замещенных аминах. Направление реакции (6) подтверждается работами [16, 17]. В пользу образования азометиновых групп свидетельствует склонность многих первичных аминов к образованию в реакции с формальдегидом оснований Шиффа [18].

Тот факт, что продукты реакции мочевины с формальдегидом, содержащие азометиновые группы, не выделены препаративно, свидетельствует скорее об их высокой химической активности, чем об их отсутствии. Это подтверждается работой [19], в которой косвенно показано образование метиленмочевины $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{CH}_2$ в ходе гидролиза метоксиметилмочевины.

Возможность ассоциации аминоформальдегидных олигомеров с растворителем на определенной стадии их образования показана в работе [20]. Авторы отметили значительную аномалию вязкости, которую можно объяснить склонностью низших олигомеров (ди- и тримеров) к образованию плохо растворимых кристаллогидратов, образующих непрозрачные вязкие тиксотропные жидкости, переходящие при стоянии в твердое состояние.

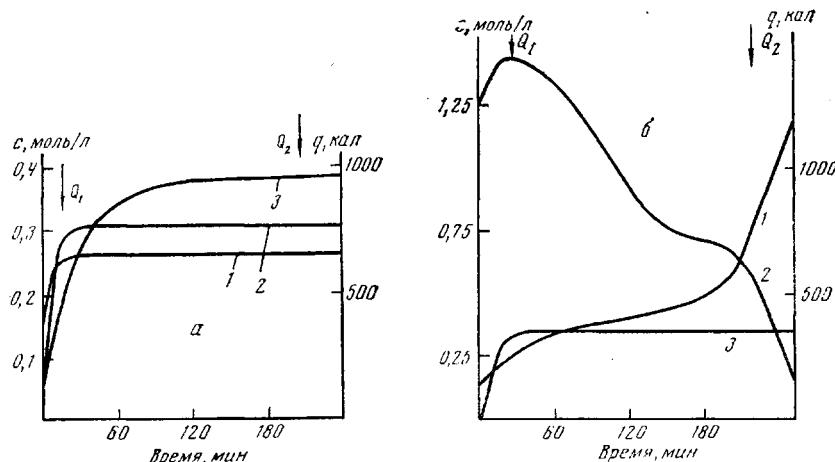


Рис. 6. Тепловой эффект реакции олигомеризации меламина с формальдегидом при мольных соотношениях меламин : формальдегид = 1,0 : 2,25 (а) и 1 : 12 (б):
1 — содержание метиленовых, 2 — метилольных групп; 3 — теплота реакции (кал/реакционную смесь); теплота образования метилольных групп $Q_1=2,4$ (а) и 1,3 ккал/моль (б); метиленовых групп $Q_2=23,1$ (а) и 3,3 ккал/моль (б)

По мере дальнейшей олигомеризации образуются стабильные, опалесцирующие коллоидные растворы, а затем совершенно прозрачные растворы олигомеров или их прозрачные гели. Относительно хорошая растворимость в воде аминоолигомеров, содержащих более одной метилольной группы на звено, объясняется наличием значительного количества гидрофильных метилольных групп в боковой цепи.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
15 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Jong, J. Jong, Recueil. trav. chim., 71, 661, 659, 690, 1952.
2. I. Jong, J. Jong, Recueil. trav. chim., 72, 139, 202, 207, 219, 1953.
3. M. Okane, G. Ogata, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5728, 1952.
4. H. Staudinger, G. Wagner, Makromolek. Chem., 13, 168, 1954.
5. H. Staudinger, G. Wagner, Makromolek. Chem., 12, 168, 1954.
6. H. Fahrenhorst, Kunststoffe, 43, 45, 1955.
7. H. Fahrenhorst, Kunststoffe, 45, 219, 1955.
8. Б. М. Коварская, Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 17, 428, 1955.
9. В. Н. Горбунов, В. З. Яшина, Пласт. массы, 1968, № 7, 23.
10. Z. Wirpsza, J. Brzezinski, Aminoplasty, Warzawa, 1970.
11. З. Вирпша, Я. Бжезиньский, Аминопласти, «Химия», 1973.
12. В. Н. Горбунов, В. З. Яшина, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Пласт. массы, 1970, № 8, 28.
13. C. Kitagawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 53, 181, 1950.
14. Э. Кальве, А. Пратт, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
15. H. P. Wohnsiedler, Industr. and Engng Chem., 45, 2307, 1953.
16. A. Goms, G. Widmer, W. Fisch, Brit. Plast., 14, 508, 1943.
17. M. Gordon, A. Halliwell, M. Wilson, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1153, 1966.
18. У. Р. Джекс, Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 343.
19. F. Nordhy, J. Ugelstad, Acta chem. scand., 13, 864, 1959.
20. В. Н. Горбунов, С. С. Рыбакова, Пласт. массы, 1960, № 4, 5.