

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.1>

МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛИДИНОВ

Научная статья

Ерицян М.Л.¹, Мхитарян Р.П.^{2,*}^{1,2} Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна, Ереван, Армения

* Корреспондирующий автор (anush.isakhanyan.51[at]mail.ru)

Аннотация

Материалы, изготовленные на основе карбамидноформальдегидных смол (КФС), со временем подвергаются деструкции под воздействием различных физических факторов, как то механические, температурные, световые и ряд других. Основным компонентом процесса деструкции материалов, на основе вышеуказанной смолы, является формальдегид или его окисленный продукт. Задачи повышения эксплуатационной стабильности изделий на основе КФС, с обеспечением экологической чистоты окружающей среды, представляют не только теоретический интерес, но и являются практической необходимостью.

Для снижения эмиссии формальдегида из карбамидоформальдегидных смол (КФС), их модифицируют азотсодержащими гетероциклическими соединениями: 4,5-дигидроксидимидазолидин-2оном, (ГИМ) 2,4,6,8-тетраазабицикло(3,3,0)октан-3,7-дионом [гликолурилом (ГУ)], 4,5-дигидроксидимидазолидин-2тионом (ТГИМ), тиогликолурилом (ТГУ) и олигомером, полученным взаимодействием ГУ с глиоксалем (ПГУ). Из водных растворов КФС и их модифицированных аналогов получены плёнки, которые были исследованы на динамику эмиссии формальдегида, в условиях различных температурных режимов. Результаты исследований показали, что из ряда проверенных модификаторов лучшим оказался ПГУ.

Ключевые слова: имидазолидинов, глиоксаль, гликолурил, тиоимидазолидин, эмиссия, формальдегид, карбамидоформальдегидная смола, модификация, олигомер, пленки.

MODIFICATION OF CARBAMIDE-FORMALDEHYDE RESIN WITH IMIDAZOLIDINE DERIVATIVES

Research article

Yeritsyan M.L.¹, Mkhitarian R.P.^{2,*}^{1,2} Armenian State Pedagogical University named after Abovyan, Yerevan, Armenia

* Corresponding author (anush.isakhanyan.51[at]mail.ru)

Abstract

Materials made from urea-formaldehyde resins (UFR) undergo degradation over time under the influence of various physical factors, such as mechanical, temperature, light and a number of others. The main component of the degradation process of materials based on the aforementioned resin is formaldehyde or its oxidised product. The tasks of increasing the operational stability of UFR-based products while ensuring environmental cleanliness are not only of theoretical interest but also a practical necessity.

To reduce formaldehyde emissions from urea-formaldehyde resins (UFR), they are modified with nitrogen-containing heterocyclic compounds: 4,5-dihydroxydimidazolidine-2-one, (DI) 2,4, 6,8-tetraazabicyclo(3.3.0)octane-3,7-dione [glycoluril (GU)], 4,5-dihydroxydimidazolidine-2-thione (DHDI), thioglycoluril (TGU) and an oligomer obtained by the interaction of GU with glyoxal (PGU). Films were obtained from aqueous solutions of UFR and their modified analogues, which were studied for formaldehyde emission dynamics under various temperature conditions. The results of the studies showed that PGU was the best of the tested modifiers.

Keywords: imidazolidines, glyoxal, glycoluril, thioimidazolidine, emission, formaldehyde, carbamide-formaldehyde resin, modification, oligomer, films.

Введение

КФС и композиционные материалы на их основе, как более дешёвые и доступные материалы, довольно широко используются в различных отраслях промышленности и в быту [1], [2]. Композиционные материалы на их основе КФС в основном используются в деревообрабатывающей промышленности. Из-за не высокой водостойкости и со временем эмиссии формальдегида из готовой продукции, полученных на основе композиции из КФС, ограничивается их более широкого применения в различных отраслях промышленности и в быту. Повышенная эмиссия формальдегида из материалов на основе КФС наблюдаются, когда они подвергаются механическим, тепловым, световым, радиационным и другими видами воздействия. В процессе деструкции материалов из КФС в первую очередь элиминируется формальдегид или муравьиная кислота. В результате даже частичной деструкции материалов из КФС существенно снижается их срок службы и долговечность. Проблема повышения долговечности, срока службы изделий на основе КФС и обеспечения экологической чистоты окружающей среды представляет не только теоретический, но и практический интерес. В связи с вышеизложенным нами поставлена задача при модификации КФС использовать такие модификаторы, которые не только могут повысить срок службы изделий на их основе, но и повысят их не горючесть, гербецидность и чистоту окружающей среды.

По указанному направлению уместно отметить работы авторов [3], [4], [5]. В данном сообщении рассматривается динамика эмиссии формальдегида из материала КФС до и после его модификации при различных температурах. Для модификации КФС использованы азотсодержащие гетероциклические соединения, в частности: ГИМ, ТГИМ, ГУ, ТГУ и олигомерный продукт ПГУ.

Ниже приводятся структурные формулы модификаторов и реакция образования олигомера реакцией между ГУ и глуксальем

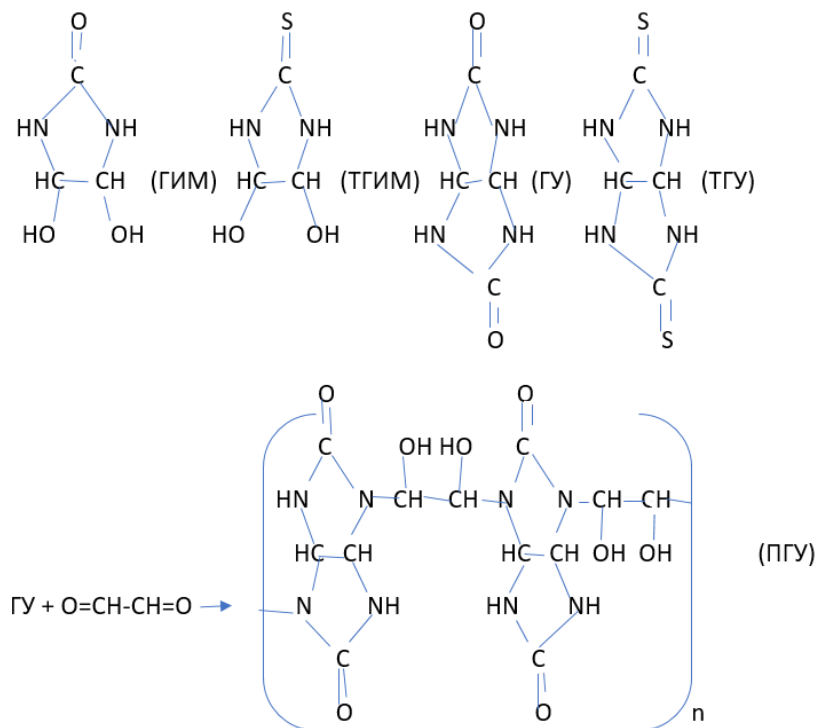


Рисунок 1 - Структурные формулы модификаторов и реакция образования олигомера реакцией между ГУ и глуксальем

DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.1.1>

Модификация КФС вышеприведенными модификаторами проводилась либо введением их в реакционную среду, после 80–85% глубины превращения карбамида и формальдегида в КФС (**а**), либо модификатор реакционную среду вводится совместно с карбамидом и формальдегидом (**б**). В первом случае получим КФС, в которой основная часть модификатора будет сконцентрирована в конце макромолекулы смолы, образуя небольшие блоки, а во втором случае модификатор в макромолекуле смолы будет иметь статистическое распределение.

В зависимости от способов введения модификатора в реакционную среду получают полимерные макромолекулы по ниже представленной структуре:

---[HN-C(O)-NH-CH_2] $_n$ ---[HN-R-NH-CH_2] $_m$ -OH ; $n > m$ ---[HN-C(O)-NH-CH_2] $_n$ ---[$\text{CH}_2\text{-NH-C(O)-NH-}$] m -CH₂-OH; $m > n$

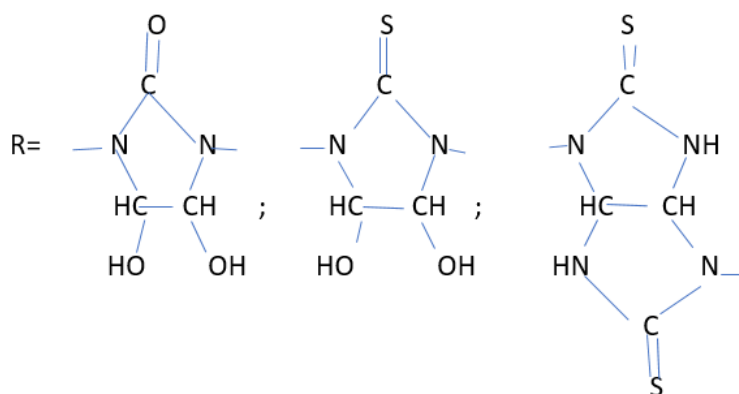


Рисунок 2 - Полимерные макромолекулы
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.1.2>

Модификация КФС соединением (ПГУ) проводилась введением расчётного количества ПГУ в смолу КФС. Ниже в таблице приводятся результаты эмиссии формальдегида из плёнок.

Таблица 1 - Зависимость эмиссии формальдегида от природы модификаторов при различных температурах
DOI: <https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.1.3>

Плёнки из КФС до и после их модификации	Количество, CH ₂ O после эмиссии %, при °C						
	30	40	50	60	70	80	90
1	2	3	4	5	6	7	8
Не мод. КФС	0,3	0,34	0,4	0,47	0,53	1,2	1,5
Модифицированные методом (а)							
ГИМ	0,075	0,083	0,09	0,014	0,1	0,2	0,25
ТГИМ	0,081	0,086	0,091	0,016	0,11	0,22	0,27
ГУ	0,05	0,053	0,064	0,07	0,03	0,084	0,09
ТГУ	0,06	0,063	0,068	0,074	0,084	0,09	0,11
Модифицированные методом (б)							
ГИМ	0,08	0,088	0,094	0,1	0,14	0,2	0,26
ТГИМ	0,086	0,091	0,097	0,15	0,17	0,22	0,29
ГУ	0,07	0,076	0,088	0,091	0,1	0,13	0,18
ТГУ	0,08	0,086	0,09	0,098	0,11	0,19	0,21
ПГУ	0,025	0,03	0,037	0,046	0,057	0,068	0,075

Как следует из приведённой таблицы, лучшим модификатором для плёнок из КФС является ПГУ. Результаты исследования размещённых в указанной таб. одновременно дают нам возможности правильного выбора модификатора и способа модификации смолы для получения наиболее хороших результатов. Статистическое распределение модификатора в полимерной цепи смолы значительно снижает вероятность эмиссии формальдегида из полимерной цепи, по-видимому, из-за более близкого нахождения между собой мономерных звеньев модификатора и метилольных групп смолы, в результате между ними образовавшиеся ассоциаты приводят к существенному снижению скорости элиминирования формальдегида.

Экспериментальная часть

Карбамид очищен водно-спиртовым раствором (при их равном объёмном соотношении) и высушен под вакуумом с остаточным давлением (1,5–2,0 мм.рт.ст.) при 70–75°C до постоянной массы, т.пл. 135°C. Использованы: 37,0% водный раствор формальдегида, 40,0% водный раствор глиоксаля. Соединения ГИМ, ГУ и ТГУ получены согласно [7].

Элиминированный формальдегид определен согласно [8].

2.1. Синтез ПГУ

14,2г.(0,1моль) ГУ, 11,6г.(0,2моль) глиоксаль при pH=5,5-6,0 и температуре 65,0°C с перемешиванием, реакцию проводят 1,5 часа. При комнатной температуре продукт реакции высаживают в этиловый спирт. Фильтруют и осадок

несколько раз промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом с остаточным давлением (1,5–2,0 мм.рт.ст.) и температуре 70–75°C до постоянной массы. Серого оттенка продукт, размягчается при 98,5°C. Выход 78,5% по ГУ.

2.1.1. Синтез модифицированных КФС со смешанным распределением мономерных звеньев в полимерной цепи

3,0г.(0,05моль) карбамид, 0,295 г(0,0025моль) ГИМ, или 0,335г.(0,0025моль) ТГИМ, или 0,36г. (0,0025 моль) ГУ или 0,435г. (0,0025 моль) ТГУ, 5,0мл воды и 4,5г.(0,15моль)формальдегида при pH=8,0 и температуре 85,0-90,0 °C перемешивают 1,0час. Затем при температуре 60°C в реактор вводят 3,0г.(0,05 моль) карбамида и при 65°C модификаторы выше указанных количествах и продолжают перемешивания 1,5 часа. Под вакуумом 10,0–15,0 мм.рт.ст.отгоняют жидкость и осадок несколько раз промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом с остаточным давлением 1,0–1,5 мм.рт.ст.до постоянной массы.

2.1.2. Синтез модифицированных КФС с концевыми звеньями молекул модификаторов

4,5г.(0,15моль) формальдегид, 5,0мл.вода, 3,0г.(0,05моль)карбамид, при pH=8,5 и температуре 85,0°C перемешивают 1,0 ч. Затем при температуре 65°C и pH=3,5-4,0 в реактор вводят 3,0г.(0,05моль) карбамид и продолжают перемешивать 1,5–2,0 часа. После чего при pH=8,0-8,5 и температуре 65°C в реактор вводят 0,295(0,0025моль) ГИМ, или 0,335г(0,0025моль) ТГИМ, или 0,36г.(0,0025моль) ГУ, или 0,435г.(0,0025моль) ТГУ, 5,0 мл.воды и перемешивают 1,5 ч. После под вакуумом с остаточным давлением (10–15,0мм.рт.ст.) и при 70°C отгоняют воду и осадок промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом с остаточным давлением (1,5–2,0мм.рт.ст) и 75°C до постоянной массы.

2.2. Модификация КФС соединением ПГУ

В Реактор вводят 25,0г. КФС, сухой остаток которого составляет 46,8%, и 0,65г. (0,0025моль) ПГУ. При 65°C перемешивают 1,5ч. Под вакуумом с остаточным давлением (10,0–15,0 мм.рт.ст.) при вышеуказанной температуре удаляют воду и вязкую массу промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом с остаточным давлением (1,5–2,0мм.рт.ст.) при 60,0°C до постоянной массы.

2.3. Получения плёнок из модифицированных КФС

На предметное стекло, покрытое антиадгезённой плёнкой, наносят образцы смолы с такой толщиной, чтобы после их сушки образовались плёнка с размером 50х20мм и толщиной 1,5мм. Сушка на стекле нанесённой смолы проводилась в сушильном шкафу при температуре 55-60°C до постоянной массы.

2.4. Ускоренный способ элиминирования формальдегида из плёнок КФС

По вышеуказанной методике полученная плёнка помещается в химический стакан с дистиллированной 50 мл. водой, и в таблице при указанных температурах выдерживают 5,0 часов и в водном образце определяют формальдегид после его выделения из плёнки КФС.

Заключение

Для снижения эмиссия формальдегида из материалов на основе карбамидоформальдегидной смолы её модифицировали производными имидазолидинов и тиоимидазолидинов. Наиболее лучшие результаты по снижению эмиссии формальдегида из плёнок, полученных на смоле, показал модифицированный продукт взаимодействия гликолурила с глиоксалем.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Пат. RU2211226C2 Российская Федерация. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы / Махлай В.Н., Афанасьев С.В. — № RU 2001124870А; опубл. 20.03.06.
2. Пат. RU2571261C2 Российская Федерация. Способ получения карбамидомеламиноформальдегидной смолы / Найденов И., Лавриненко А., Карякин И. — № RU2011153872/04А; опубл. 20.09.14.
3. Варонкина Г.С. Снижения токсичности деревянных клеевых материалов на основе модифицированных лигносульфатамикарбамидоформальдегидных смол / Г.С. Варонкина, Д.С. Русаков, А.В. Иванова [и др.] // Системы. Методы. Технологии. — 2016. — № 3 (31). — С. 154–160.
4. Перминова Д.А. Деревянные композиционные материалы на основе карбамидоформальдегидных смол, модифицированных гликолурилом / Д.А. Перминова, В.С. Мальков, И.А. Курзина [и др.] // Вестник Томбовского государственного университета. — 2015. — № 391. — С. 238–241.
5. Перминова Д.А. Модификация карбамидоформальдегидных смол гликолурилом и глоскалем для получения лревесностружечных плит с пониженным эмиссией формальдегида: дис. ... канд. техн. наук / Перминова Дарья Алексеевна. — Томск, 2019.
6. Пат. RU2413737 Российская Федерация МПК5. Способ получения формальдегидсодержащей смолы с пониженной эмиссией формальдегида и функциональных материалов на ее основе / Курина Л.Н. [и др.]. — Бюл. № 7. — 2011. — С.10.

7. Ерицян М.Л. Ненасыщенные производные продуктов реакций карбамида с глиоксальем / М.Л. Ерицян, Л.О. Степанян, С.В. Царукян // Вестник Тверского гос. университета. Серия Химия. — 2022. — № 4 (50). — С. 163–172.
8. Кастерина Т.Н. Химические методы исследования синтетические смолы и пластические массы / Т.Н. Кастерина, Л.С. Калинина. — Москва: Госхимиздат, 1963.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Pat. RU2211226C2 Rossijskaja Federacija. Sposob poluchenija karbamidoformal'degidnoj smoly [Pat. RU2211226C2 Russian Federation. Method for obtaining carbamide-formaldehyde resin] / Mahlaj V.N., Afanas'ev S.V. — № RU 2001124870A; publ. 20.03.06. [in Russian]
2. Pat. RU2571261C2 Rossijskaja Federacija. Sposob poluchenija karbamidoformal'degidnoj smoly [Pat. RU2571261C2 Russian Federation. Method for producing carbamide-formaldehyde resin] / Naidenov I., Lavrinenko A., Karyakin I. — № RU2011153872/04A; publ. 20.09.14. [in Russian]
3. Varonkina G.S. Snizhenija toksichnosti derevjannyh kleevyh materialov na osnove modifitsirovannyh lignosul'fatamikarbamidoformal'degidnyh smol [Reducing the toxicity of wood adhesive materials based on modified lignosulphate-urea-formaldehyde resins] / G.S. Varonkina, D.S. Rusakov, A.V. Ivanova [et al.] // Sistemy. Metody. Tehnologii [Systems. Methods. Technologies]. — 2016. — № 3 (31). — P. 154–160. [in Russian]
4. Perminova D.A. Derevjannye kompozicionnye materialy na osnove karbamidoformal'degidnyh smol, modifitsirovannyh glikolurilom [Wood composite materials based on urea-formaldehyde resins modified with glycoluril] / D.A. Perminova, V.S. Mal'kov, I.A. Kurzina [et al.] // Vestnik Tombovskogo gosudarstvennogo universiteta [Bulletin of Tombova State University]. — 2015. — № 391. — P. 238–241. [in Russian]
5. Perminova D.A. Modifikacija karbamidoformal'degidnyh smol glikolurilom i gloksal'em dlja poluchenija lrevesnostruzhechnyh plit s ponizhennym jemissiej formal'degida [Modification of urea-formaldehyde resins with glycoluril and gloxal to obtain particleboard with reduced formaldehyde emissions]: diss. ... PhD in Technical Sciences / Perminova Dar'ja Alekseevna. — Tomsk, 2019. [in Russian]
6. Pat. RU2413737 Rossijskaja Federacija MPK5. Sposob poluchenija formal'degidsoderzhashhej smoly s ponizhennoj jemissiej formal'degida i funkcional'nyh materialov na ee osnove [Pat. RU2413737 Russian Federation IPC5. Method for producing formaldehyde-containing resin with reduced formaldehyde emissions and functional materials based on it] / Kurina L.N. [et al.]. — Bull. № 7. — 2011. — P.10. [in Russian]
7. Ericjan M.L. Nenasyszhennye proizvodnye produktov reakcij karbamida s glioksal'em [Unsaturated derivatives of urea-glyoxal reaction products] / M.L. Ericjan, L.O. Stepanjan, S.V. Carukjan // Vestnik Tverskogo gos. universiteta. Serija Himija [Bulletin of Tver State University. Chemistry Series]. — 2022. — № 4 (50). — P. 163–172. [in Russian]
8. Kasterina T.N. Himicheskie metody issledovanija sinteticheskie smoly i plasticheskie massy [Chemical methods for testing synthetic resins and plastics] / T.N. Kasterina, L.S. Kalinina. — Moscow: Goshimizdat, 1963. [in Russian]