Dejan Petrović

Uticaj pH i masenog udela (NH₄)₂SO₄, ZnCl₂, HCOOH, H₂SO₄ i ZnSO₄ na vreme očvršćavanja urea-formaldehidnih smola

Ispitivano je vreme očvršćavanja urea-formaldehidnih smola u zavisnosti od pH vrednosti i masenog udela sledećih katalizatora: amonijumsulfata, cinkhlorida, mravlje kiseline, sumporne kiseline i cinksulfata. Kako je najkraće vreme očvršćavanja dobijeno pri masenom udelu do 5%, svi ispitivani katalizatori pogodni su za primenu u industriji. Najefikasniji katalizator je sumporna kiselina, dok su nešto slabiji amonijumsulfat i cinkhlorid. Zavisnost vremena očvršćavanja smole od pH vrednosti sredine nije zapažena.

Uvod

U industriji papira, staklenih i mineralnih vlakana, ploča iverica, koriste se tri osnovne vrste vezujućih smola: urea-formaldehidne, fenol-formaldehidne i karbamidno-melaminske-formaldehidne. Najširu primenu imaju urea-formaldehidne smole jer su najjeftinije i dobro su vezujuće sredstvo (Kostić 1980; Marković 1980).

Reakcijom karbamida sa formaldehidom pri pH 7–8 odigrava se polimerizacija i tom prilikom nastaju smole malih relativnih molekulskih masa. Molekuli formaldehida povezuju molekule karbamida. Pri povišenim temperaturama nastavlja se polimerizacija i dolazi do unakrsnih povezivanja i stvaranja metilenskih mostova. Od tečne smole nastaje čvrsti produkt – slika 1 (Pine *et al.* 1984; Nejland 1990).

Važnu ulogu u završnom delu reakcije ima katalizator. Količina katalizatora koja se dodaje reakcionoj smeši kreće se od 0–10 %. Za svaki katalizator postoji optimalna količina posle čijeg se daljeg dodavanja vreme očvršćavanja više ne smanjuje (ili smanjuje vrlo malo). Povećanjem količine katalizatora znatno se pogoršavaju kvalitet i fizičke osobine smole (Marković 1980; Janc *et al.* 1981).

Dejan Petrović (1980), Rača, Đure Jakšića 10/6, učenik 2. razreda Elektrotehničke škole u Rači

$$\bigcirc \\ \parallel \\ \parallel \\ \text{NCNH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{NHCNH-(-CH}_2\text{NHCNH-)}_n - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$$

$$\begin{array}{c} \sim \text{ N-CH}_2 \sim \\ \text{C=O} \\ \sim \text{ N-CH}_2 \text{-N-CH}_2 \text{-N} \sim \\ \text{O=C} \\ \sim \text{ N-CH}_2 \text{-N-CH}_2 \text{-N-CH}_$$

Figure 1.
Polymerisation of urea-formaldehyde resin.

Metod

Za ispitivanja je korišćena urea-formaldehidna smola proizvedena u Hemijskoj industriji HINS u Novom Sadu. Katalizatori nisu korišćeni u čvrstom stanju (zbog heterogenosti sistema koji nastaje), već u obliku rastvora. Zbog različite rastvorljivosti koncentracije rastvora katalizatora treba da su od 20 do 30 procenata. Da bi se olakšao rad napravljeni su 23.5%-tni rastvori (NH₄)₂SO₄, ZnCl₂, HCOOH, H₂SO₄ i 11.75%-tni rastvor ZnSO₄ zbog njegove slabije rastvorljivosti. Najpre je izmereno vreme očvršćavanja smole bez uticaja katalizatora. Katalizatori su dodavani u koracima od 0.25% masenog udela, sve dok vreme očvršćavanja smola nije postali približno isto. (Uzorcima smola (8 cm³) dodavano je po 0.1 cm³ (NH₄)₂SO₄, ZnCl₂, HCOOH, H₂SO₄ i 0.2 cm³ ZnSO₄, odnosno 0.25% masenog udela katalizatora u odnosu na smolu. Očvršćavanje smola izvođeno je u vodenom kupatilu na 100°C.

Rezultati i diskusija

Osobine svih ispitivanih katalizatora zadovoljavaju uslove za korišćenje u industriji, pošto je najkraće vreme očvršćavanja dobijeno pri masenom udelu ispod 5% (tabela 1). *Sumporna kiselina* se pokazala kao najefikasniji katalizator od ispitanih. Za nju je najkraće vreme očvršćavanja postignuto pri malim masenim udelima od 0.75–2%. Pri tome je pH bio od 1.5–1 (tabela 2). Mali maseni udeo odgovara kvalitetu smole pa je pri polimerizaciji preporučljivo korišćenje H₂SO₄ kao katalizatora.

Amonijumsulfat se isto pokazao kao veoma efikasan katalizator. Najkraće vreme očvršćavanja postignuto je pri masenom udelu od 2% i pH = 5. Pošto je 2% mali maseni udeo, to znači da se (NH₄)₂SO₄ može koristiti u industriji i da ne remeti kvalitet i fizičke osobine smole.

Cinkhlorid ima sličnu efikasnost kao (NH₄)₂SO₄. Najkraće vreme očvršćavanja posrignuto je pri masenom udelu od 1.75% i pH = 5.5. Takođe je moguća primena u industriji.

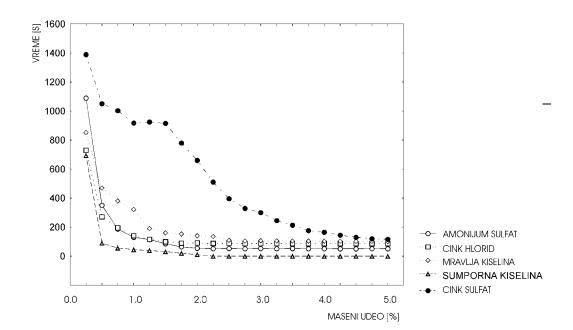
Sa *mravljom kiselinom* najkraće vreme očvršćavanja postignuto je pri masenom udelu od 2.5% i pH = 2. Zbog nešto dužeg vremena očvršćavanja (tabela 1) nije povoljna za korišćenje pri polimerizaciji smola.

Cinksulfat ima katalitičko dejstvo, ali pošto je njegova koncentracija bila duplo manja od ostalih, moguće je da je zbog veće količine H₂O polimerizacija tekla sporije. Najkraće vreme očvršćavanja postignuto je pri masenom udelu od 5%, što jedino odskače od ostalih vrednosti.

Zajedničko za većinu katalizatora je da je najkraće vreme očvršćavanja postignuto pri masenim udelima od oko 2%. Neka značajna zavisnost vremena očvršćavanja smole od pH sredine nije zapažena.

Tabela 1. Zavisnost vremena očvršćavanja smola od masenog udela katalizatora

Vreme očvršćavanja (mm:ss)		
2SO ₄ ZnCl ₂ HCOOH	I H ₂ SO ₄ ZnSO ₄	
60 m. 60 m.	60 m. 60 m.	
10s. 12m. 10s. 14m. 12	s. 11m. 33s. 23m. 10s.	
1s. 4m. 30s. 7m. 49s	. 1m. 30s. 17m. 30s.	
s. 3m. 15s. 6m. 20s	. 0m. 56s. 16m. 43s.	
0s. 2m. 20s. 5m. 21s	. 0m. 44s. 15m. 17s.	
4s. 1m. 55s. 3m. 10s	. 0m. 39s. 15m. 25s.	
6s. 1m. 39s. 2m. 41s	. 0m. 30s. 15m. 15s.	
s. 1m. 30s. 2m. 33s	. 0m. 20s. 13m. 00s.	
5s. 1m. 31s. 2m. 20s.	. 0m. 10s. 11m. 00s.	
2s. 1m. 28s. 2m. 15s	. 0m. 0s. 8m. 30s.	
3s. 1m. 29s. 1m. 50s	. 0m. 0s. 6m. 36s.	
2s. 1m. 27s. 1m. 45s	. 0m. 0s. 5m. 30s.	
3s. 1m. 27s. 1m. 47s	. 0m. 0s. 4m. 60s.	
2s. 1m. 27s. 1m. 46s	. 0m. 0s. 4m. 05s.	
3s. 1m. 26s. 1m. 45s	. 0m. 0s. 3m. 33s.	
2s. 1m. 26s. 1m. 44s	. 0m. 0s. 2m. 56s.	
2s. 1m. 25s. 1m. 43s	. 0m. 0s. 2m. 45s.	
1s. 1m. 25s. 1m. 43s	. 0m. 0s. 2m. 25s.	
1s. 1m. 25s. 1m. 42s	. 0m. 0s. 2m. 10s.	
2s. 1m. 26s. 1m. 42s	. 0m. 0s. 2m. 00s.	
1s. 1m. 26s. 1m. 41s	. 0m. 0s. 1m. 56s.	
2s. 1m. 26s. 1m. 4	2s	



w (%)	pH vrednost					
	(NH ₄) ₂ S	O ₄ ZnCl ₂	НСООН	H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	
	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	
0.25	6.5	7	5.5	4.5	7	
0.50	6	6.5	5	3	6.5	
0.75	6	6	4.5	2	6.5	
1	6	6	4	1.5	6.5	
1.25	5.5	6	3.5	1.5	6.5	
1.50	5.5	5.5	3	1.5	6.5	
1.75	5.5	5.5	2.5	1.5	6.5	
2	5	5.5	2.5	1	6	
2.25	5	5.5	2	1	6	
2.50	5	5.5	2	1	6	
2.75	4.5	5.5	2	1	6	
3	4.5	5	2	1	5.5	
3.25	4.5	5	2	1	5.5	
3.50	4.5	5	2	1	5.5	
3.75	4.5	5	2	1	5.5	
4	4.5	5	2	1	5.5	
4.25	4.5	5	2	1	5.5	
4.50	4.5	5	2	1	5.5	
4.75	4.5	5	2	1	5.5	
5	4.5	5	2	1	5.5	

Literatura

Pine, S.Hendrickson, J.Cram, D.Hammond, G. 1984. *Organska kemija*. Zagreb: Školska knjiga

Nejland, O. Ya. 1990. Organicheskaya khimiya. Moskva: Vyshaya shkola

Dipl. ing. Kostić, V. Dr. Kostić, LJ. 1980. Hemijsko tehnolški leksikon. Beograd: Rad.

Marković, N. 1980. *Ploče, elementi i proizvodi na bazi isitnjenog drveta*, II deo. Beograd: Skriptarnica Šumarskog fakulteta.

Janc, A., Šebenik, A., Osredkar., V., Vizovišek, I. 1981. Uticaj molskog udela na strukturu urea-formaldehidnih smola. *Hemijski pregled*,

Dejan Petrović

Dependence of pH and Mass-percentage of (NH₄)₂SO₄, ZnCl₂, HCOOH, H₂SO₄ and ZnSO₄ to Solidification of Urea-formaldehyde Resin.

The effect of pH value and mass percentage of catalysts: ammonium-sulphate, zinkchloride, formic acid, sulphuric acid and zinksulphate on the time of solidification of urea-formaldehyde resin was examined. The most effective catalyst was H₂SO₄, with mass percentage 0.75–2% and pH 1.5–1. Somewhat less effective were (NH₄)₂SO₄ (mass percentage is 2% and pH is 5), and ZnCl₂. (1.75% and 5.5). The shortest time of solidification was reached when the mass percentage of catalysts was less then 2% for all catalysts were studied. Therfore, they are suitable for use in the industry. No significant effect of pH value to solidification was observed.

