

Общеизвестно, что качество любого синтезируемого химическим путем продукта определяется исходным сырьем. Не исключение и смолы, синтезируемые по реакции конденсации из формальдегида, карбамида, меламина. Поэтому контроль за характеристиками последних является актуальной задачей для всех производителей.

# МЕЛАМИН vs КАРБАМИД

## В борьбе за свойства синтетических смол



Оксана Семыкина,  
специалист службы развития ОАО «НИИК»



Евгений Николаев,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории аналитических  
исследований качества продукции,  
к.х.н.



Алексей Скудин,  
Начальник лаборатории  
аналитических исследований  
качества продукции,  
к.т.н.

В последние годы в связи с постоянно повышающимися требованиями к качеству смол, и особенно в связи с ужесточением норм по эмиссии формальдегида из продукции деревоперерабатывающих и мебельных предприятий, отечественные и иностранные компании, работающие в России, увеличивают выпуск меламинформальдегидных и меламино-карбамидформальдегидных смол. Расширение использования меламина в рецептурах смол и производстве продуктов деревопереработки – единственный путь к рынкам Европы, США и других ведущих стран мира, поэтому потребление меламина в России растет быстрыми темпами.

Наибольшее использование меламина находит в производстве меламиноформальдегидных смол, используемых главным образом в деревообрабатывающей и мебельной промышленности.

Меламиновые смолы обладают рядом преимуществ перед другими смолами, в частности, перед карбамидоформальдегидными. Меламин при реакции с формальдегидом дает более развитую трехмерную структуру. Меламиновые смолы отличаются высокой влагостойкостью, теплостойкостью и химической устойчивостью, а также высокой твердостью поверхности. В сравнении с фенолформальдегидными смолами меламиновые не уступают им по прочности kleевого соединения и стойкости изделий к внешним воздействиям, но не токсичны, и поэтому превосходят с точки зрения экологической безопасности как организации процесса производства собственно смол, так и обеспечения высокого уровня потребительских характеристик изделий.

Наиболее перспективным для переработчиков леса представляется развитие рынка фанеры. В России выпуск фанеры стабильно растет. Это в большей мере определяется ростом экспорта, чем ростом внутреннего потребления. Однако благоприятные для России тенденции на внешнем рынке фанеры могут вскоре исчерпать себя, по крайней мере, для большей части производителей. Россия экспортирует в основном необлагороженную фанеру без специальных свойств, имеющую низкую долю добавленной стоимости в цене. Сегодня экологически чистая и атмосферостойкая фанера на меламиновых смолах является основной частью экспорта в США и страны Евросоюза, и по имеющимся прогнозам спрос на нее будет расти.

Другое дело, цена меламина. Ввиду его дороговизны меламин используют как добавку к карбамидным смолам. Несомненно, увеличение содержания меламина в смоле улучшает качественные характеристики изделия, но неизбежно ведет к его удорожанию. С целью снижения себестоимости смолы целесообразен подбор индивидуальных показателей смол для конкретных условий применения. А это, в свою очередь, ведет к необходимости поиска и освоения новых рецептур смол с оптимальным соотношением «цена-качество». Решение может быть не только в подборе оптимального содержания меламина в смоле, но и в применении меламина с определенными качественными характеристиками. Получение фактических данных о качестве меламина является важным этапом в процессе получения смол.

Качество меламина во многом зависит от технологии его получения. Например, в процессе получения меламина катализитическим способом (под низким давлением) получается более мелкодисперсный продукт, наилучшим образом подходящий для изготовителей высококачественных специальных лакокрасочных материалов и синтетических смол специального назначения, меламин, полученный под высоким давлением, более чем устраивает производителей смол для деревообращающейся отрасли.

Интересное решение, позволяющее снизить затраты на производство меламинсодержащей, — использование отхода, образующегося при катализитическом синтезе меламина (процесс под низким давлением). Содержание азотсодержащих продуктов в отходе (около 67%) — мелем, мелам, меламин и др. продукты конденсации — позволяет использовать его в качестве сырья для производства антипригаров. Проведение работ по подбору рецептур для использования отхода позволит открыть новые возможности для использования его при производстве огнезащитных композиций, резинотехнических изделий, пластификаторов, строительных смесей, наполнителей к полимерам.

Безусловно, любые смолы имеют свое преимущество и находят свой сегмент потребления. Но качество и стабильность состава смолы в большей или меньшей мере определяют ее использование в определенных видах продукции.

Попробуем разобраться, что определяет качество традиционно используемого в приготовлении смол карбамида и каковы факторы, влияющие на качество меламина, получающего все большее и большее распространение среди российских производителей смол.

Качество карбамида, поступающего на предприятия по производству смол, контролируется в настоящее время по ГОСТ 2081-92 (Карбамид. Технические условия), который будет с 1 марта 2011 года заменен на ГОСТ 2081-2010. Новый ГОСТ практически полностью повторяет требования к физико-химическим показателям качества карбамида, изложенные в ГОСТ 2081-92.

Более чем 55-летний опыт ОАО «НИИК» (ведущая компания по проблемам технологии и качества карбамида на постсоветском пространстве) и многолетняя практика производителей синтетических смол на основе карбамида показала, что указанных в ГОСТ 2081-92 (2081-2010 с 01.03.2011) показате-

лей качества явно недостаточно для эффективного контроля при ведении технологического процесса получения смол и получения высококачественного конечного продукта.

Учитывая потребности промышленности синтетических смол в дополнительном контроле за качеством карбамида, ОАО «НИИК» еще в 1993 году разработал серию ГОСТ 50568.1-7-93 (Мочевина (карбамид) техническая. Методы анализа), которые введены в действие 1 июля 1994 года. Данные стандарты оформлены на основе соответствующих международных стандартов ИСО и устанавливают дополнительные требования к качеству карбамида.

Проведенные исследования позволили определить дополнительные требования к качеству карбамида, необходимые для выпуска высококачественных смол:

- содержание биурета – не более 0,6% масс.;
  - содержание триурета – не более 0,05% масс.;
  - содержание аммиака – не более 0,01% масс.;
  - буферный коэффициент – не более 2 мл;
  - pH 10%-ного раствора – 8,6–10,0;
  - содержание железа – не более 0,00005% масс.

Однако практика последних лет показала, что и дополнительный контроль качества карбамида, согласно ГОСТ Р 50568-93, не всегда способен обеспечить производителей смол полной информацией о качестве. Например, были случаи, когда карбамид с показателем pH 10%-ного раствора 8–10 закислял



раствор формальдегида, что требовало срочной корректировки технологического процесса и отражалось на качестве произведенной смолы.

Если качество карбамида оценивается по соответствующему ГОСТу, то качество меламина потребители оценивают главным образом по спецификациям фирм-производителей.

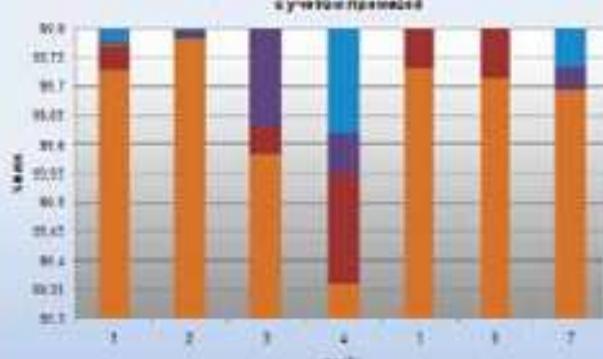
«НИИК», который на протяжении многих лет занимается химией и технологией меламина, очень остро ощутил заинтересованность предприятий в глубоком понимании природы меламина, реальной оценки его качества.

Технология производства меламиновых смол и свойства получаемой продукции непосредственно связаны с качеством используемого меламина. В спецификациях на меламин различных производителей обычно присутствует стандартный набор показателей, таких как гранулометрический состав, содержание воды, нерастворимых веществ и железа, pH раствора, а также прозрачность и цветность меламиноформальдегидной смолы. Содержание основного вещества у всех производителей, как правило, составляет не менее 99,8%.

Содержание основного вещества обычно определяют гравиметрическим методом, используя в качестве осадителя щавелевую кислоту, циануровую кислоту и т.п. Однако эти реагенты осаждают меламин совместно с примесями, которые могут присутствовать в меламине. К ним относятся оксиаминотриазины (аммелин и аммелид) и продукты конденсации (мелам и мелем). Их абсолютная и относительная концентрация определяется технологией получения и методами выделения меламина.

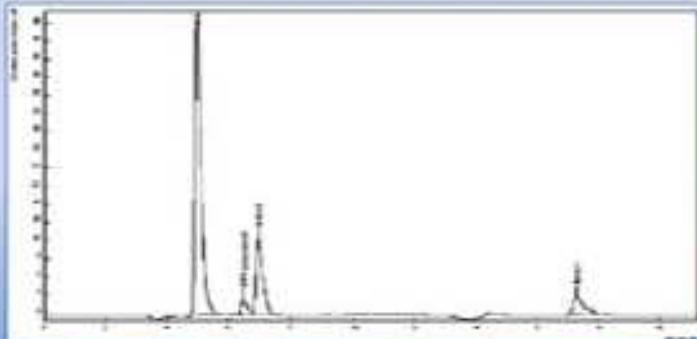
### Результат анализа проб меламина

Оптическое содержание меламина в пробах с учетом примесей



Содержание основного вещества (меламина) по паспорту продукта - не менее 99,2%

### Хроматограмма образца карбамида



Таким образом, показатель «содержание основного вещества» не отражает истинного качества меламина. Известно, что указанные примеси оказывают большое влияние на прозрачность и вязкость меламиновых смол,

а также на время конденсации. Однако их фактическая концентрация, как правило, неизвестна. Большинство изготовителей меламиновых смол неоднократно сталкивались с проблемой адаптации меламина различных производителей. Возникает необходимость проведения качественного анализа приобретаемого меламина с целью определения возможного использования его под определенную рецептуру смолы.

Производителей меламина в первую очередь интересует, как содержание тех или иных примесей отразится на технологии получения и качестве меламиновых смол.

Для установления этих корреляций мы выбрали такие переменные факторы, как химическая природа примеси (аммелин, аммелид, мелам, мелем), показатели качества смолы (прозрачность, вязкость, время конденсации), концентрация меламина в смоле и наличие других конденсирующихся компонентов, обычно карбамида.

Было установлено, что влияние примесей на показатели качества смолы

Сегодня «НИИК» готов предложить производителям синтетических смол на основе меламина и карбамида комплекс услуг:

- определение состава примесей в разовых партиях карбамида и меламина;
- подбор поставщика с оптимальным соотношением «цена – качество»;
- передача ноу-хау по оценке качества карбамида и меламина, включая методики хроматографического анализа.

строго индивидуально, причем наблюдается усиление эффекта с ростом концентрации меламина в смоле.

В настоящее время НИИК ведет мониторинг по содержанию примесей меламина различных производителей. Анализ образцов меламина показывает различное содержание в нем примесей. Они отражают технологию получения меламина и способы выделения и очистки. В принципе, по составу примесей можно определить метод получения меламина (высокого или низкого давления) и даже конкретного производителя. Хроматограмму конкретной марки меламина можно образно сравнить с отпечатками пальцев.

Не секрет, что в России меламин часто доходит до потребителя через 2–3 посредников, и на какой-то стадии может произойти случайное или сознательное искажение данных о качестве. «НИИК» имеет большой опыт в оценке качества меламина и карбамида различных производителей. Эти возможности существенно расширились после модернизации установки

высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в аналитическом центре компании. На базе ВЭЖХ были разработаны оригинальные методики, которые позволяют в течение 15–20 минут провести полный количественный анализ меламина по всем известным примесям, более полно оценить качество карбамида и, соответственно, управлять технологическим процессом, а значит, и качеством производимых смол.

Разработанный институтом метод определения биурета и триурета в карбамиде, основанный на ВЭЖХ-методе со спектрофотометрическим окончанием, позволяет оценить влияние триурета на качество получаемых смол. По данному методу можно определить и содержание других микропримесей встречающихся в карбамиде, в частности циануровой кислоты.

Результаты этих исследований вызывают интерес у производителей смол, так как позволяют установить закономерности, влияющие на технологию получения и качество синтетических смол. ■