

А.Н.Идрисов¹, А.М.Байкенов¹, А.И.Мантель¹,
И.С.Иргибаетова¹, А.А.Алдонгаров², Н.Н.Барашков³

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева;

²ТОО «Центр исследования люминесцентных материалов», Астана;

³Microtracers Inc., San Francisco, CA, USA

(E-mail: enu-2010@yandex.kz)

Изучение влияния температуры реакции на физические свойства получаемых меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, используемых для получения мелкодисперсных порошков

В статье представлены результаты исследования зависимости механических и оптических свойств меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол от температуры реакции поликонденсации смеси меламина, *n*-толуолсульфонамида и параформальдегида при постоянном соотношении реагентов. Качество получаемых смол было определено по следующим параметрам: цвет массы, прозрачность тонкого слоя и хрупкость. Найдено, что оптимальная температура процесса поликонденсации составляет 130 °С. Показано, как влияет недостаточная и повышенная температура нагревания реакционной массы на оптические и механические свойства получаемых смол.

Ключевые слова: amino-формальдегидные смолы, поликонденсация, температурный режим, оптические свойства, хрупкость, измельчение.

Введение

Трудно переоценить значение полимерных смол в современном мире. Они могут применяться как связующие материалы при изготовлении прессовочных материалов, клеев, покрытий, а также как сырье для изготовления литых конструкций [1–3]. В повседневной жизни предметы, изготовленные с использованием смол, можно встретить повсеместно, например, в качестве компонентов мебели, водоотталкивающих обоев, клеевых композиций и т.д. Одно из перспективных применений смол включает производство порошковых красок и покрытий. Качество таких покрытий будет зависеть как от стойкости самой смолы, так и от степени ее измельчения. Ранее нами был предложен способ получения водо- и светостойких меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, поддающихся сверхтонкому измельчению [4, 5].

Данная работа посвящена изучению влияния температуры реакции на механические и оптические свойства смол, получаемых поликонденсацией реакционной смеси состава меламина: *n*-толуолсульфонамид: параформальдегид, взятых в мольных соотношениях 0,35:1:2. Целью работы является получение смол, сочетающих в себе повышенную хрупкость, которая обеспечивает их способность к тонкому измельчению, и требуемые оптические свойства, такие как прозрачность в тонких слоях и отсутствие поглощения в видимой области спектра, т.е. бесцветность.

Экспериментальная часть

Реактивы. *n*-Толуолсульфамид (ТУ 6-09-3995-76). Т. пл. = 137 °С, содержание основного вещества не менее 98,2 %. Меламин (GB/T9567-1997). Содержание основного вещества не менее 99,9 %. Параформ (ТУ 6-09-141-03-89), содержание вещества не менее 93–98 %.

Оборудование. Полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп ультравысокого разрешения JSM-7500F был использован для получения снимков измельченных частиц. Пространственное разрешение: 1,0 нм при 15 кВ; 1,4 нм при 1 кВ; 0,6 нм при 30 кВ (достижимо). Электронная пушка с холодным катодом на полевой эмиссии. Ускоряющее напряжение от 0,1 кВ до 30 кВ. Диапазон токов пучка от 10^{-12} до $2 \cdot 10^{-9}$ А. Диапазон увеличений от $\times 25$ до $\times 1\,000\,000$ (в пересчете на фотопластину 9×12 см).

Подготовку проб для электронного микроскопа JOEL JSM-7500F выполняли на магнетроне JOEL JFC-1600 Auto Fine Coater. Для каждого образца, предварительно напыленного слоем золота толщиной 15–20 нм, делали по 3 снимка в разных увеличениях ($\times 800$, 2000, 7500). Термопара ТП 0198/2 ХА (–40...850 °С) с мультиметром DT-9208. Реактивная мельница Jet Pulverizer, работаю-

щая при максимальном рабочем давлении 900 кПа, изготовлена по индивидуальному заказу. Воздушный компрессор GA5FF приобретен в компании «Atlas Copco».

Методика эксперимента. Реакционный сосуд внутри которого термopара и пропеллер приводной мешалки помещают в термостатирующий сосуд, снабженный термометром для измерения температуры термостатирующей среды. Систему нагревают до достижения постоянной температуры термостатирующей среды (T_{TM}). При этом температура внутри реакционного сосуда (T_{TP}) оказывается существенно более низкой, чем температура T_{TM} (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Температура среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды перед добавлением реакционной смеси в реакционный сосуд

№ эксперимента	T_{TM} (°C)	T_{TP} (°C)
1	168	116
2	136	94
3	155	109
4	106	76

После достижения постоянных температур T_{TM} и T_{TP} в реакционный сосуд вносят реакционную смесь состава: параформальдегид — 16 г (0,53 моль), *n*-толуолсульфонамид — 46 г (0,27 моль), меламин — 11,8 г (0,09 моль). Данный момент является началом процесса поликонденсации. Нагреваясь, реакционная смесь начинает плавиться. С течением времени расплав начинает густеть и постепенно затвердевать. Процесс сопровождается выделением газообразного формальдегида и водяного пара. Реакцию проводят до полного затвердевания реакционной массы.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены кривые зависимости температуры от времени для эксперимента № 1.

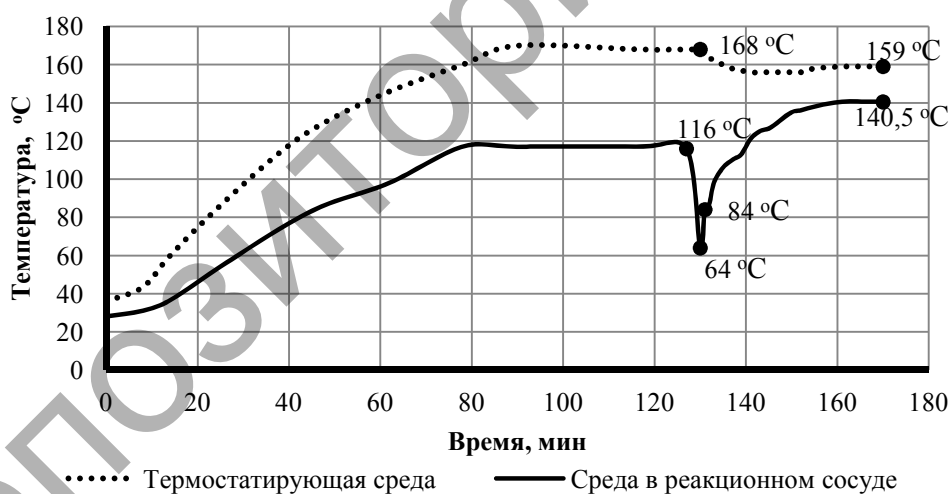


Рисунок 1. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени в эксперименте № 1

Как видно из рисунка 1, весь процесс можно разделить на несколько стадий:

1. Повышение температуры среды в реакционном сосуде и температуры термостатирующей среды до достижения ими постоянных значений. В данном эксперименте продолжительность этой стадии составляет 78 мин. За температурой следили еще 50 мин, чтобы убедиться, что она остается постоянной. Для термостатирующей среды эта температура соответствует 168 °C, для среды в реакционном сосуде (воздух) — 116 °C.

2. Резкое падение температуры внутри реакционного сосуда (до 64 °C в эксперименте № 1) в момент внесения реакционной смеси параформальдегида, меламин и *n*-толуолсульфонамида вследствие быстрой отдачи тепла от нагретых стенок реакционного сосуда компонентам мономерной смеси.

3. Переход реакционной смеси в расплав, который, по-видимому, начинается при температуре 84 °С.

4. Дальнейшее плавление реакционной смеси, которое сопровождается постепенным повышением температуры до 140,5 °С при одновременном понижении температуры термостатирующей среды до 156 °С.

5. Одновременное повышение температуры реакционной и термостатирующей сред.

Процесс понижения температуры термостатирующей среды при одновременном повышении температуры реакционной среды, характерный для стадий 2–4, объясняется большей скоростью отдачи тепла реакционной среде, чем до момента внесения реакционной смеси в реакционный сосуд. При этом для каждой стадии можно выделить характерные процессы, на которые расходуется тепло, отнимаемое реакционной смесью у термостатирующей среды.

Стадия 2: уменьшение разности температур между внесенной реакционной смесью и термостатирующей средой (уменьшение температурного градиента).

Стадия 3: переход реакционной смеси в расплав (фазовый переход — эндотермический процесс). На рисунке 1 видно, что, начиная с этого момента, сплошная кривая становится более полой.

Стадия 4: процесс реакции поликонденсации (эндотермический процесс) и удаление паров воды из полученной смолы (фазовый переход — эндотермический процесс).

Стадия 5 характеризуется расходом тепла термостатирующей средой главным образом на поддержание температуры внутри реакционного сосуда, что подтверждается фактом установления постоянных значений температур T_{TM} и T_{TP} . На наш взгляд, это свидетельствует о практически полном окончании реакции поликонденсации. Очевидно, что этот вывод может быть сделан, только принимая во внимание ограниченную чувствительность используемого нами метода.

На рисунках 2–4 представлены зависимости температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени для экспериментов № 2–4.

Из рисунков 2 и 3 следует, что процессы, представленные на этих рисунках, состоят из тех же стадий, что и в эксперименте № 1. Основное отличие между тремя температурными режимами состоит лишь в значении температур T_{TM} и T_{TP} .

На рисунке 4 видно, что после первых 179 мин эксперимента температура реакционного расплава становится выше, чем температура термостатирующей среды. Это может означать, что при данной температуре нагрева термостатирующая среда остывает быстрее получаемой смолы вследствие разной теплопроводности. Это указывает на недостаточный нагрев реакционной массы и, как следствие, на недостаточно полное удаление паров воды из реакционной среды.

В таблице 2 приведены данные о значении температуры реакционной смеси после установления ее постоянного значения (T_p), а также продолжительности реакции поликонденсации и физических свойствах получаемых смол.

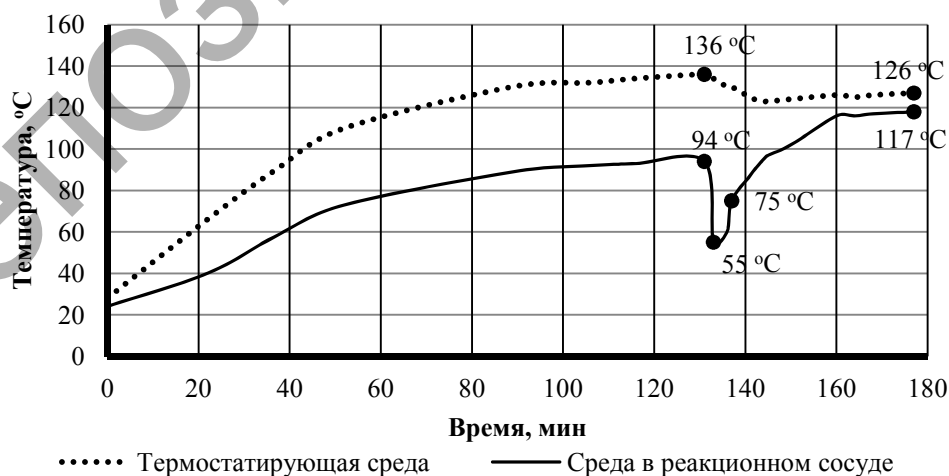


Рисунок 2. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени в эксперименте № 2

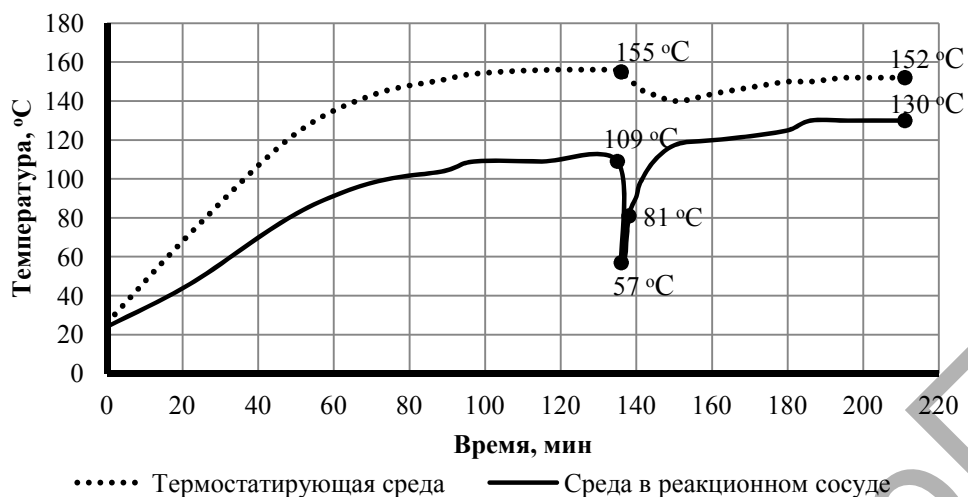


Рисунок 3. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени в эксперименте № 3

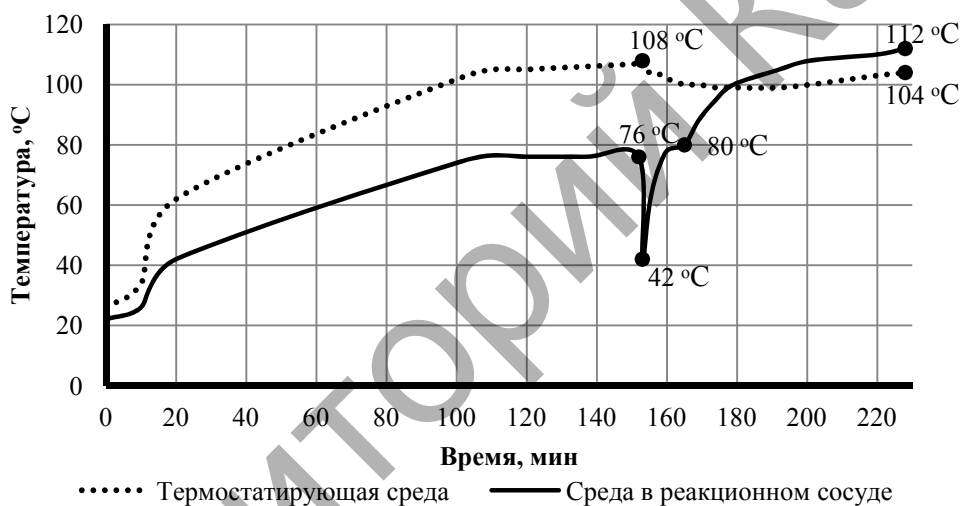


Рисунок 4. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени в эксперименте № 4

Т а б л и ц а 2

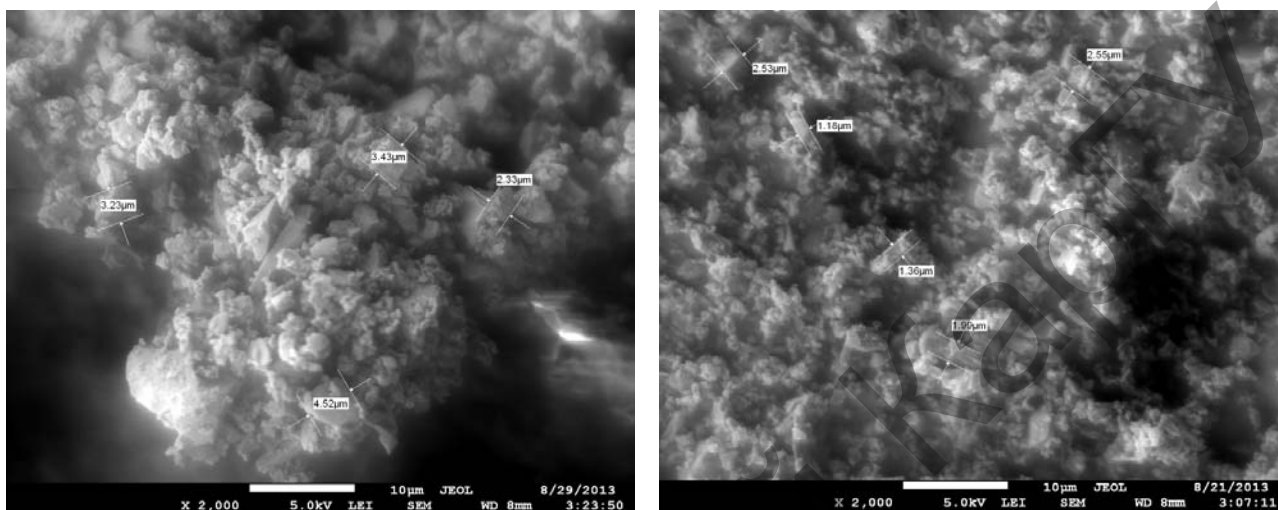
Данные о значении температуры T_p , достигаемой в экспериментах № 1–4, продолжительности реакции поликонденсации и физических свойствах получаемых смол

№ эксперимента	T_p , °C	Время реакции поликонденсации, мин	Внешний вид смолы	Внешний вид тонкого слоя смолы*	Механические свойства смолы
1	140,5	30	Желтая, блестящая, непрозрачная	Желтый, мутный	Твердая, измельчается с трудом
2	117	44	Белая, блестящая, непрозрачная	Прозрачный	Твердая, легко измельчается
3	130	50	Белая, блестящая, непрозрачная	Прозрачный	Твердая, очень хрупкая
4	112	75	Белая, мутная, непрозрачная	Белый, мутный	Твердая, измельчается с трудом

Примечание. * Слой толщиной 1 мм готовили из расплава смолы непосредственно перед завершением процесса поликонденсации.

Как видно из таблицы 2, смола, полученная в результате эксперимента № 1, обладает неудовлетворительными механическими и оптическими свойствами, что может свидетельствовать в пользу вывода о возможности локальных перегревов во время этого эксперимента.

Смолы, полученные в результате экспериментов № 2 и 3, показывают удовлетворительные свойства, при этом в эксперименте № 3 смола получается более хрупкой. Данные смолы были измельчены на реактивной мельнице, с целью получения мелкодисперсного порошка. Результаты представлены на рисунках 5а и 5б.



а) эксперимент № 2

б) эксперимент № 3

Рисунок 5. Снимки смол, полученных в экспериментах № 2 и 3 и затем измельченных в реактивной мельнице. Снимки получены с помощью сканирующего электронного микроскопа при 2000-кратном увеличении

Из рисунка 5а видно, что средний размер частиц составляет около 3,5 мкм и в смеси присутствуют достаточно крупные частицы, вплоть до 10 мкм. В то же время снимок смолы, полученной в эксперименте № 3 и показанной на рисунке 5б, свидетельствует о среднем размере частиц порядка 2 мкм. Очевидно, что условия этого эксперимента позволяют получать хрупкую смолу, которая после измельчения в реактивной мельнице является более однородной по размеру частиц.

Смола, полученная в эксперименте № 4, не обладает удовлетворительными механическими и оптическими свойствами, очевидно, вследствие неполного прохождения реакции поликонденсации и недостаточного удаления воды из реакционного расплава.

Выводы

Изучен температурный режим реакции поликонденсации в расплаве меламина, параформальдегида и *n*-толуолсульфонамида, взятых в мольном соотношении 0,35:1:2.

Показано, что при выбранном мольном соотношении реагентов смола с оптимальными механическими и оптическими свойствами образуется при температуре расплава 130 °С и времени проведения поликонденсации около 50 мин.

Снимки на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F были сделаны в лаборатории инженерного профиля ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, финансируемой МОН РК.

Список литературы

- 1 Widmer G. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. — New York: Interscience, 1965. — Vol. 2.
- 2 Vale C.P., Taylor W.G.K. Aminoplastics. — London: Liffé, 1964. — 144 p.
- 3 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. Amino Resins // Applied Polymer Science. — 2nd ed. / Eds. R.W.Tess, G.W.Poehlein. — Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985. — Vol. 285. — P. 1101–1115.

4 Идрисов А.Н., Мантель А.И., Иргibaева И.С. Разработка методики получения смол на основе меламина, толуол-сульфонамида и параформальдегида // Наука и образование в Центральном Казахстане: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2013. — С. 116–119.

5 Патент 2013/0564.1 РК. Получение мелкоизмельченных окрашенных amino-формальдегидных смол с размером частиц менее 1 микронметра / Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н., Иргibaева И.С., Мантель А.И.

А.Н.Идрисов, А.М.Байкенов, А.И.Мантель,
И.С.Иргibaева, А.А.Алдонгаров, Н.Н.Барашков

Ұсақ дисперсті ұнтақтар алу үшін қолданылатын меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырлардың физикалық қасиеттеріне реакция температурасының әсерін зерттеу

Мақалада меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырлардың механикалық және оптикалық қасиеттері, осы үшеуінің қоспасының тұрақты массалық қатынаста поликонденсация реакциясында температураға тәуелділігі жайлы нәтижелер келтірілген. Алынған шайырлардың сапасы келесі параметрлермен анықталған: масса түсі, жұқа қабат мөлдірлігі, сынғыштығы. Поликонденсация нәтижесінде алынатын шайырға тиімді температура — 130 °С. Температура жеткіліксіз және жоғары болған жағдайда алынатын шайырлардың оптикалық және механикалық қасиеттеріне әсері көрсетілген.

A.N.Idrisov, A.M.Baikenov, A.I.Mantel,
I.S.Irgibayeva, A.A.Aldongarov, N.N.Barashkov

The influence of reaction temperature on the physical properties of the resulting melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins used to produce fine powders

Current study represents results on influence of temperature condition of reaction on mechanical and optical properties of melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins prepared by polycondensation of melamine, p-toluenesulfonamide and paraformaldehyde at constant ratio between three starting monomers. The quality of obtained resins was determined on the basis of the following parameters: color of mass, transparency of thin layer, and brittleness. It was found that the optimal temperature of polycondensation process was around 130 °C. The effect of low and high temperature of reaction mass on optical and mechanical properties of obtained resins is investigated.

References

- 1 Widmer G. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Interscience, 1965, 2.
- 2 Vale C.P., Taylor W.G.K. *Aminoplastics*, London: Liffé, 1964, 144 p.
- 3 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. *Applied Polymer Science*, 2nd ed., Eds. R.W.Tess, G.W.Poehlein, Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985, 285, p. 1101–1115.
- 4 Idrisov A.N., Mantel A.I., Irgibayeva I.S. *Science and education in Central Kazakhstan*, Proc. of the International scientific and practical conf., Karaganda, 2013, p. 116–119.
- 5 Pat. 2013/0564.1 RK. *Preparation of finely-divided colored amino-formaldehyde resins, having a particle size less than 1 micrometer*, Aldongarov A.A., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Mantel A.I.