$N \approx 10^{12}$ см$^{-3}$, d ≈ (3 – 5) мм, является хорошим поглотителем. Имеется еще множество конструкционных вариантов поглощающих структур, позволяющих привести их в соответствие с имеющимися или разрабатываемыми технологиями.

Список литературы: 1. *A.L. Aden, M.S. Kerker.* Scattering of electro-magnetic waves from two concentric spheres // J.Appl.Phys. - 1951. -Т. 2. - № 10, - С. 1242 - 1246. **2**. *К.С. Шифрин.* Рассеяние света на двухслойных частицах // Изв. АН СССР, сер. геофизическая. - 1952. - № 2. - С. 15 - 21. **3**. *Ф. Олвер.* Асимптотика и специальные функции.- М.: «Наука», 1990.- 456 с. **4.** *Л.Ф. Ирюшкина, Н.И. Воробьева.* Материалы для внутривакуумных поглотителей СВЧ – энергии // Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. - 1988. - вып. 9. - С. 1415 - 1466.

Поступила в редколлегию 20.10.06

УДК 678.652:543.422.3-74

В.В. ЛЕБЕДЄВ, аспірант; ***В.Л. АВРАМЕНКО***, канд.тех.наук, НТУ“ХПІ”
Ю.М. СУРОВ, канд.хім.наук, ХНУ ім. В.Н.Каразіна, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ЗМІН В МЕЛАМІНОАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛІ В ПРОЦЕСІ ОТРИМАННЯ І СТРУКТУРУВАННЯ

Стаття присвячена дослідженню процесу отримання структурованої меламіноформальдегідної смоли. Методом інфрачервоної спектроскопії визначені основні структурні зміни, які відбуваються в смолі на основних стадіях отримання. Досліджено вплив пластифікатору на структуру меламіноформальдегідної смоли.

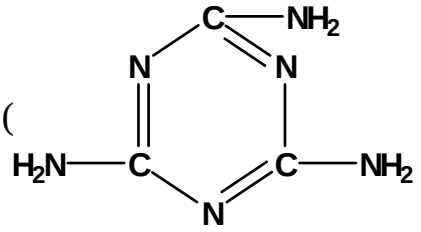
The article is devoted to research of process of receipt of the structured melamineformaldehude resin. By the method of infra–red spectroscopy the structural changes which take place in resin on the basic stages of receipt is detected. Influence of plasticizer on the structure of melamineformaldehude resin is explored.

Раніше [1, 2] були описані розроблені нами методики отримання прозорих ненаповнених меламіноформальдегідних смол. З синтезованих смол одержані зразки структурованого полімеру при різних співвідношеннях вихідних реагентів і різних технологічних режимах, визначені основні хімічні, фізичні і фізико–механичні показники.

Мета даної роботи – дослідження структурних змін, що відбуваються в меламіноформальдегідній смолі в процесі її отримання, зневоднення і структурування.

Для дослідження структурних змін використовували метод інфрачервоної спектроскопії. На всіх вище перелічених стадіях відбирали проби і знімали ІЧ–спектри на спектрофотометрі Specord 75 IR. Зразки для спектрів одержували у вигляді таблеток порошку полімеру з KBr з масовою концентрацією полімеру приблизно 1 %. Вимірювання проводили в діапазоні довжини хвиль від 400 до 4000 см $^{-1}$. Спектри рідких зразків знімали в тонкому (0,1 мм) шарі між стеклами KBr.

Заздалегідь знімали спектри вихідних мономерів: меламіну та формаліну.

ІЧ–спектр меламіну () представлений на рис. 1.

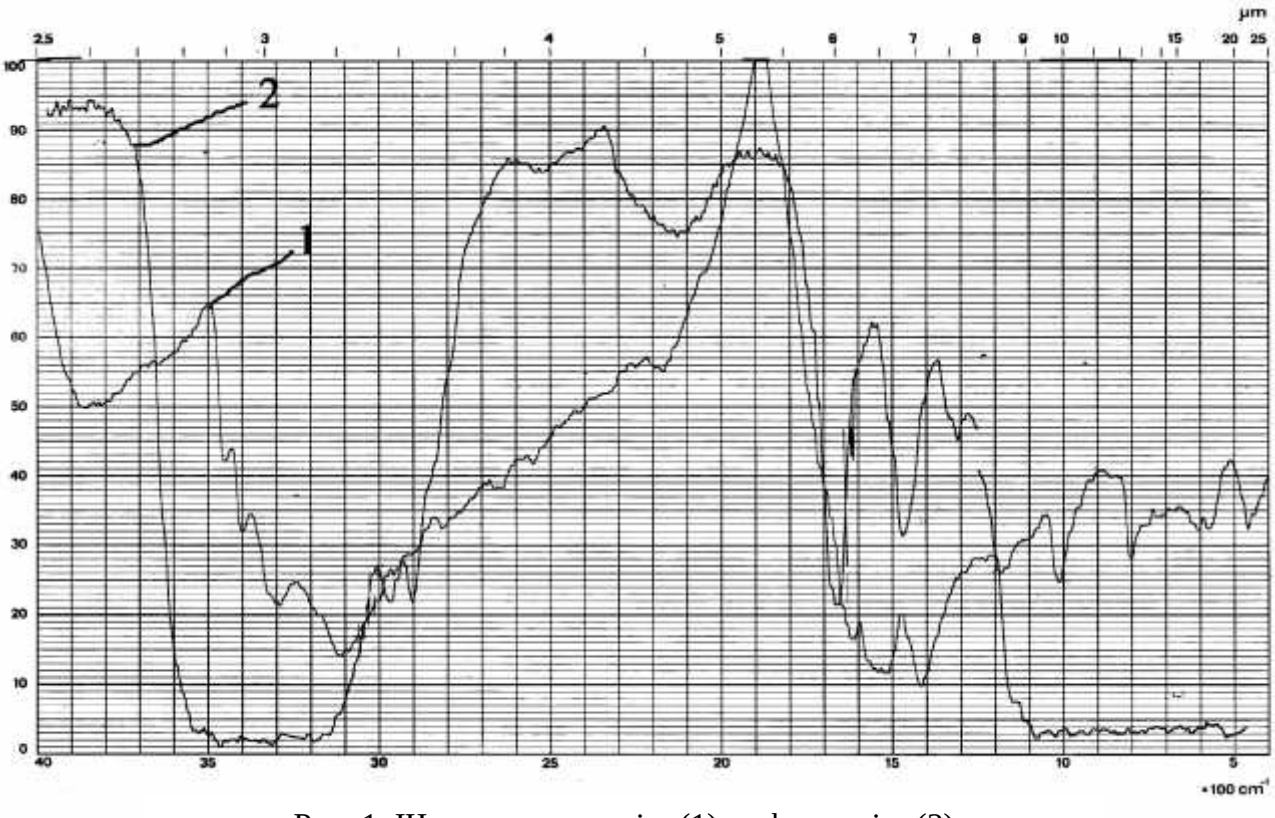
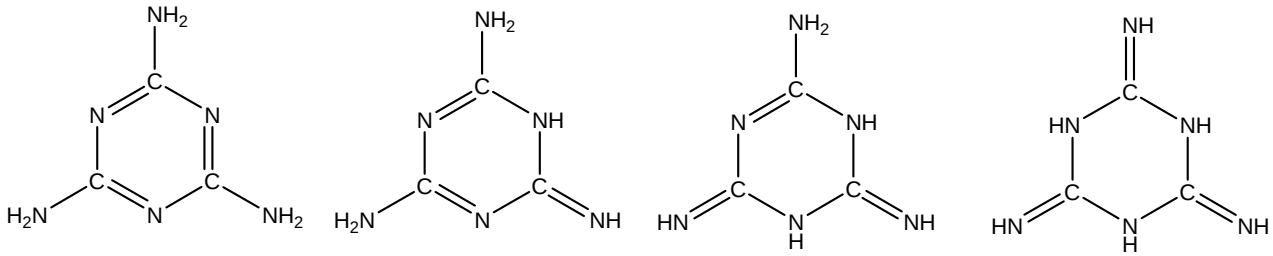


Рис. 1. ІЧ–спектр меламіну(1) та формаліну(2)

Найхарактерніші смуги спектру поглинання меламіну знаходяться в областях 3100–3300 см$^{-1}$, 1560 см$^{-1}$, 1430 см$^{-1}$ і 1030 см$^{-1}$.

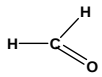
Смуги поглинання 3100 і 3300 см$^{-1}$ відносяться, відповідно до груп = C=N

і $–NH_2$ [4]. Якщо друга група відноситься безпосередньо до замісників гетероцикла меламіну, то наявність груп =C=N обумовлено присутністю у складі меламіну таутомерів такої будови [3]:



Раніше на підставі дослідження кристалічного меламіну за допомогою рентгеноструктурного аналізу, встановлена повна рівнозначність всіх зв'язків C–N, що свідчить про наявність резонансу між всіма цими структурами [3].

Смуги поглинання 1030, 1560 і 1430 см $^{-1}$ відносяться до поглинання гетероцикла меламіну, зокрема 1030 і 1560 см $^{-1}$ – валентні коливання , а 1430 см $^{-1}$ – площинні коливання групи – C = N.

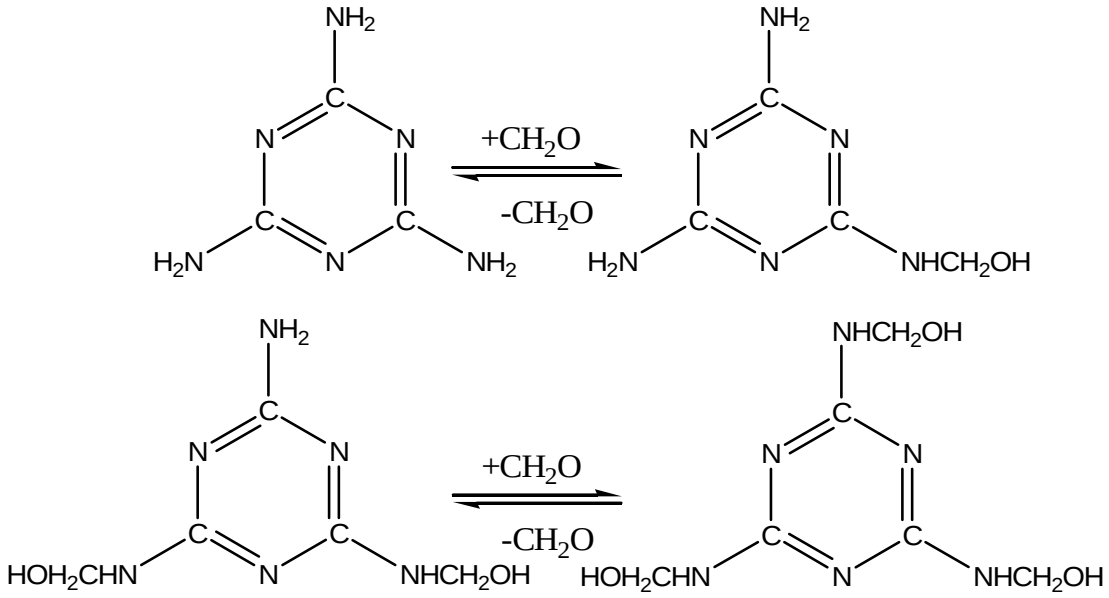
ІЧ–спектр формаліну (), представлений на рис. 1, має найяскравіше виражені смуги поглинання в області 1450 см $^{-1}$, 1650 см $^{-1}$, 2100 см $^{-1}$, 2900 см $^{-1}$, 2980 см $^{-1}$. В спектрі також присутні дві широкі смуги в області 3100 – 3500 см $^{-1}$ і 400 – 1050 см $^{-1}$. Ці смуги обумовлені наявністю води (від 30 до 37 % мас.) в розчині формальдегіду (формалін).

Найважливішою, з погляду протікання реакції між меламіном і формаліном, є смуга поглинання 1650 см $^{-1}$, оскільки вона відповідає альдегідній групі – COH. Саме ця група є основною для визначення глибини завершення реакції. Смуга поглинання в області 1430 – 1450 см $^{-1}$ також є характерною для формаліну, оскільки вона відповідає групі = C – H_2 (площинні коливання). В спектрі присутні інші, менш яскраво виражені смуги. Вони відповідають групам – OH (область 2900 см $^{-1}$), – CH_3 (область 2950 – 2970 см $^{-1}$). Наявність цих груп пов'язана з присутністю у формаліні невеликої (1 – 5 % мас.) кількості метанолу.

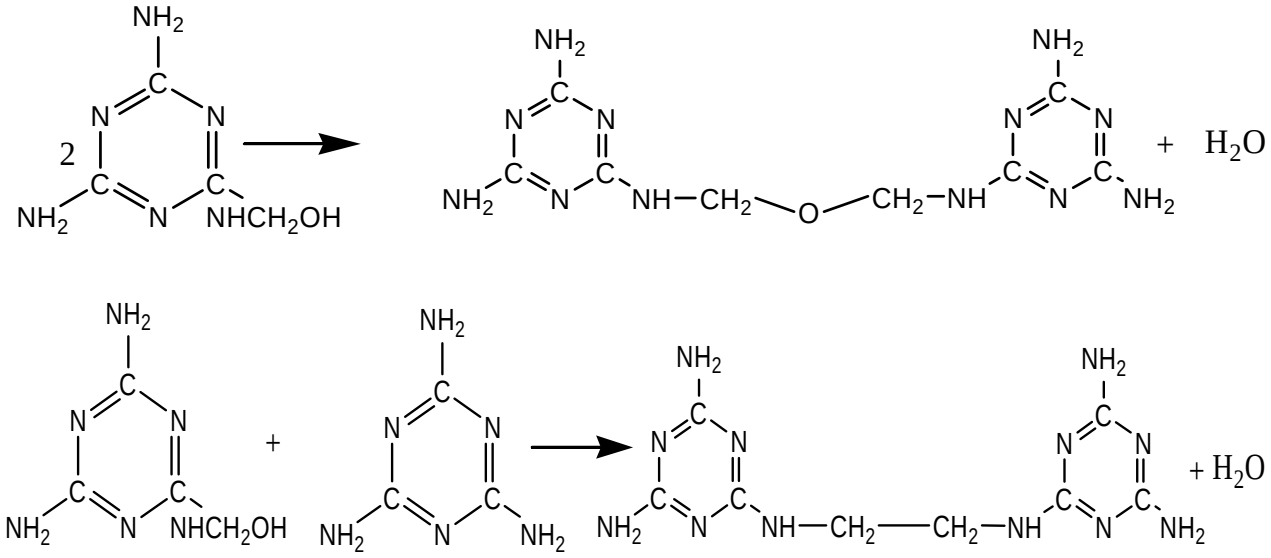
У спектрах мономерів були виділені смуги поглинання, найважливіші для подальшого дослідження процесу отримання структурованих меламіноформальдегідних смол: 1650 см $^{-1}$ (альдегідна група) для формаліну і 3100 – 3300 см $^{-1}$ (аміногрупи) і 1560 см $^{-1}$ (гетероцикл) для меламіну.

Подальші дослідження були направлені на вивчення спектрів продуктів поліконденсації, відібраних на основних стадіях (поліконденсація і зневоднення). З хімічної точки зору процес поліконденсації складається з декількох

стадій; продуктами першої стадії є кристалічні метилольні сполуки. При взаємодії з формальдегідом по черзі заміщуються вільні аміногрупи і утворюються моно-, ді- і тріметилолмеламіни:



Проте, в процесі поліконденсації реагують не тільки формальдегід з меламіном. На наступній стадії в реакцію також вступають різні метилолмеламіни з утворенням місткових сполук. Можливі наступні основні реакції [3]:



Під час поліконденсації тріметилолмеламінів виникають як метиленові, так і діметиленетерні зв’язки.

На рис. 2 представлені ІЧ–спектри реакційної маси після поліконденсації, зневоднення та структурування.

У ІЧ–спектрі після поліконденсації, найяскравіше виражені смуги поглинання знаходяться в області 600, 800, 1000, 1200, 1370, 1550, 2950, і 3200 – 3300 см $^{-1}$. При порівнянні даного спектру із спектрами мономерів необхідно відзначити появу нових смуг поглинання в області 600, 800, 1000 і 1200 см $^{-1}$. Дані смуги поглинання відповідають групам = С – С = (800 і 1200 см $^{-1}$) і = С – О – С = (1000 см $^{-1}$), які відносяться до метиленових і діметиленетерних містків. Смуга поглинання в області 600 см $^{-1}$ відповідає групам – CH_2, присутніх як в цих містках, так і в метилольних сполуках.

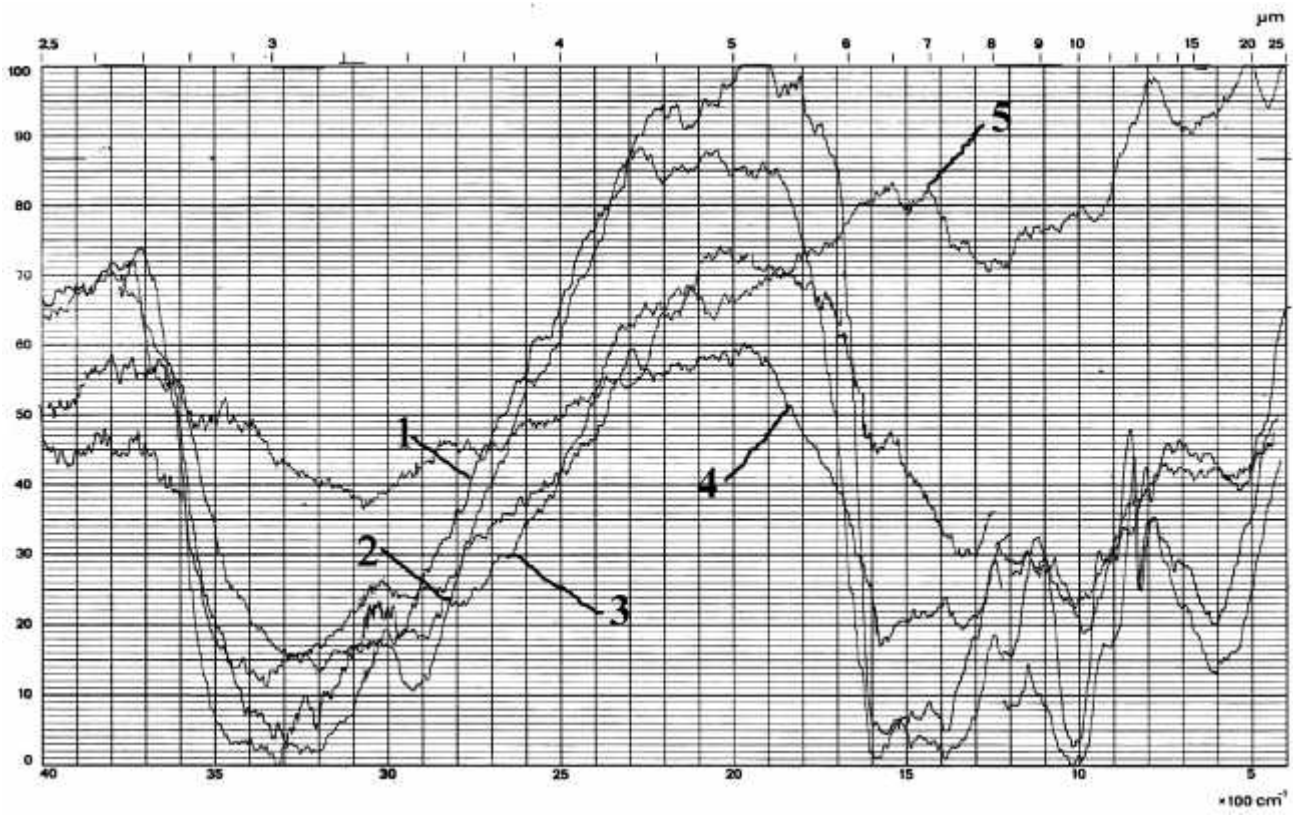


Рис. 2. ІЧ–спектр проби реакційної маси: 1–після поліконденсації, 2–після зневоднення, 3–після 2–х, 4–після 4–х, 5–після 6–ти годин структурування

Звертає на себе увагу відсутність яскраво вираженої смуги поглинання в області 1650 см $^{-1}$, що говорить про те, що практично весь вихідний формалін прореагував з меламіном. Це узгоджується з паралельними дослідженнями, в яких сульфітним методом було визначено вміст вільного формальдегіду в процесі поліконденсації і зневоднення. Як видно з графіка (рис. 3(А)) триває поступове зменшення вмісту вільного формальдегіду з 7,3 % в перші десять хвилин поліконденсації до 2,7 % до кінця процесу.

Як і слід було чекати в спектрі після поліконденсації присутні смуги поглинання, які відповідають гетероциклу – області 1370 см $^{-1}$ і 1550 см $^{-1}$ (відповідно групи С – N і С = N). Смуга поглинання в області 2950 см $^{-1}$, яка відпові-

дає – ОН групам, говорить про те, що в реакційній масі містяться метилольні групи, вміст яких в процесі поліконденсації різко росте в перші десять хвилин, а надалі практично не змінюється (рис. 3 (Б)). Останній факт пояснюється тим, що велика частина з утворених метилольних сполук прореагувало між собою у результаті чого в смолі виникли метиленові та діметиленетерні містки .

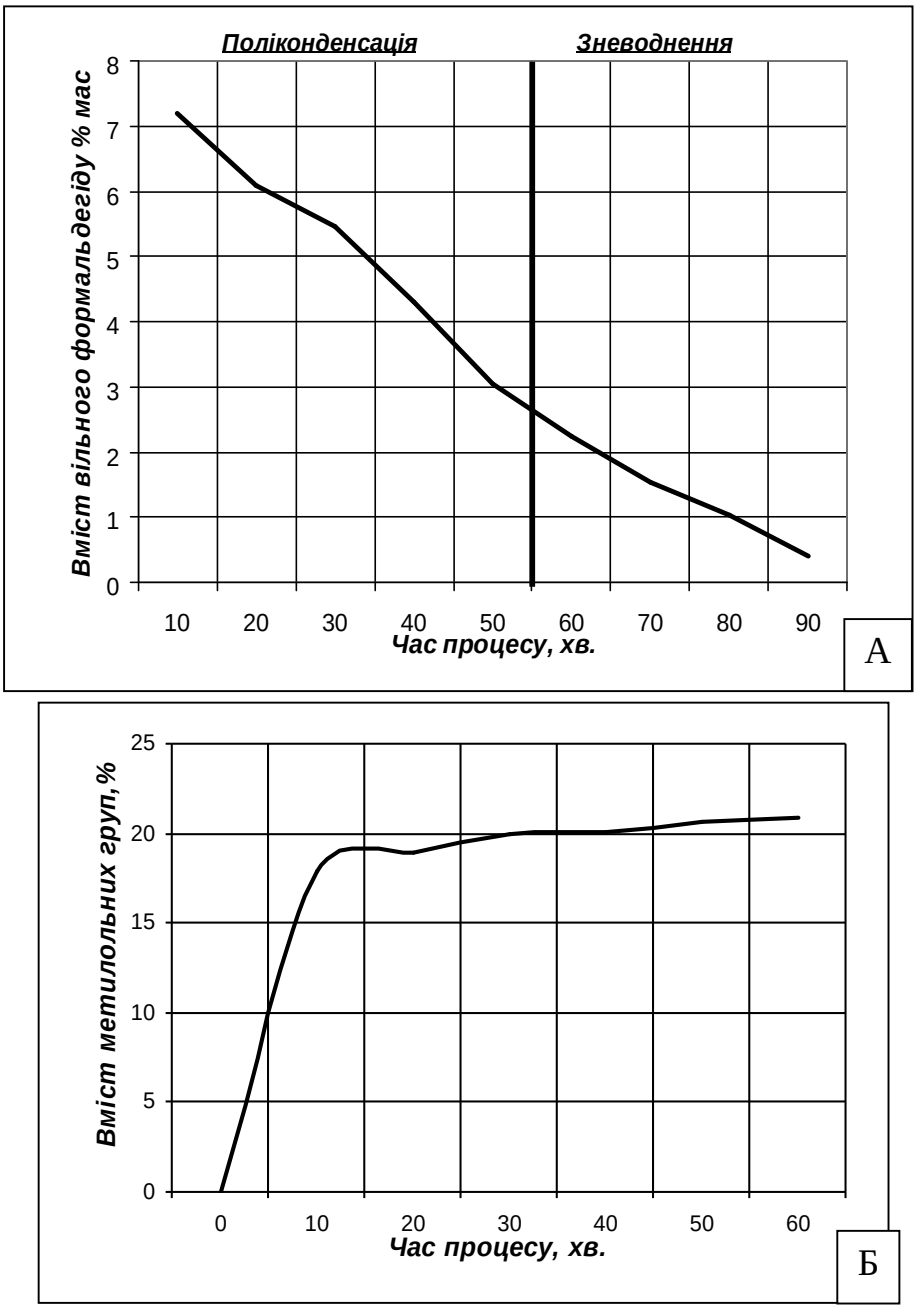


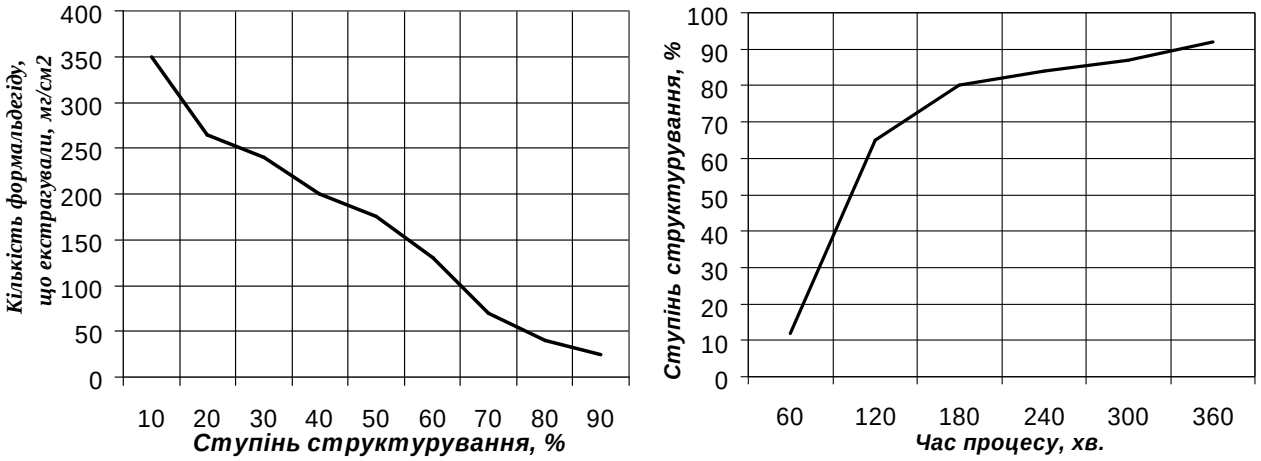
Рис. 3. Залежність вмісту вільного формальдегіду (А) та метилольних груп (Б) від часу процесу

Також варто відзначити звуження спектру в області 3200 – 3400 см $^{-1}$, що говорить про зменшення кількості води в смолі. Смуги поглинання в області 3200–3300 см$^{-1}$ відповідають іміно– та аміногрупам N–H і –NH_2 в метилено-

вих, діметиленетерних містках, метилольних сполуках і тій частині аміногруп, яка не прореагувала, проте переважаючими є N–H групи. Це пояснюється тим, що в кінці поліконденсації практично всі аміногрупи меламіну прореагували з утворенням метилольних сполук, метиленових і діметиленетерних містків.

При порівнянні спектру смоли після зневоднення зі спектром після поліконденсації, можна зробити висновок про те, що він має такі ж характерні смуги поглинання, окрім невеликого зміщення смуги з області 2950 см $^{-1}$ в область 2900 см $^{-1}$.

Надалі нами була досліджена третя стадія отримання меламіноформальдегідної смоли – структурування. Для дослідження динаміки процесу структурування знімали ІЧ–спектри в часі (2, 4, 6 годин). Дані спектри представлені на рис. 2.



А Б

Рис. 4. Залежність кількості формальдегіду, що екстрагується, від ступеня структурування меламіноформальдегідної смоли (А) та ступеня структурування меламіноформальдегідної смоли в часі (Б)

У ІЧ–спектрі після 2 годин структурування присутні практично всі смуги поглинання, що і в спектрі після поліконденсації і зневоднення. Відбувається невелике зменшення інтенсивності смуги в області 2900 см $^{-1}$. Це говорить про те, що ще деяка частина метилолмеламінів прореагувала з утворенням метиленових і діметиленетерних містків. Окрім цього, відбувається деяке звуження смуг всього спектру, з чого можна зробити висновок про збільшення глибини перетворення і переходу олігомера до утворення продукту з вищою молекулярною масою. Це підтверджується паралельними дослідженнями кількості формальдегіду, що екстрагується, із зразків меламіноформальдегідної смоли в 10

% розчині сірчаної кислоти (рис. 4 (А)) і ступеня структурування (рис. 4 (Б)) (апарат Сокслетта).

З рисунка 4 видно, що відбувається поступове зменшення кількості формальдегіду, що екстрагується, зі збільшенням ступеня структурування з 400 мг/см^2 до 40 мг/см^2. Разом з цим ступінь структурування збільшується з 11 до 70 % за перші дві години процесу і надалі досягає значення 90 – 92 %. Це відповідає гіпотезі [3] про те, що неструктуровані меламінові смоли, ймовірно, є лінійними полімерами, а структуровані — полімерами з поперечними метиленовими зв'язками, невеликою густиною сітки.

В спектрах, знятих після 4 і 6 годин структурування спостерігається така ж тенденція: відбувається невелике зменшення інтенсивності піку відповідного метилолмеламінам і загальне звуження всього спектру в цілому, при збереженні характерних смуг. Слід зазначити переважання до кінця процесу структурування метиленових містків над діметиленетерними, при тому, що на початкових стадіях процесу спостерігалася зворотна картина. У всіх трьох спектрах, знятих в процесі структурування чітко видно тенденцію до зменшення кількості води в смолі (звуження смуг поглинання в області 3100 – 3500 см $^{-1}$).

До складу розробленої нами полімерної композиції окрім меламіноформальдегідної смоли входить також пластифікатор – гліцерин. Для з'ясування його впливу на структуроутворення в меламіноформальдегідної смолі, зняті ІЧ–спектри полімерної композиції без гліцерину після поліконденсації, зневоднення і структурування (рис. 5).

У ІЧ–спектрі знятому після поліконденсації найбільш виражені смуги поглинання розташовані в області 1350, 1560 і 3350 см $^{-1}$, що узгоджується з даними ІЧ–спектру знятого після поліконденсації з гліцерином. В той же час, звертає на себе увагу відсутність смуг поглинань 800, 1000 і 1200 см $^{-1}$, які відповідають метиленовим і діметиленетерним містками. Частково це пояснюється присутністю в цій області широкої смуги 500 – 1000 см $^{-1}$, обумовленої наявністю великої кількості води в продуктах поліконденсації, яка частково перекриває смуги, які відповідають метиленовим і діметиленетерним зв'язкам. Але не дивлячись на те, що ця широка смуга не досягає області 1200 см$^{-1}$, смуга поглинання 1200 см $^{-1}$ на спектрі практично відсутня. На підставі всього вищесказаного можна зробити висновок, що при поліконденсації у відсутності гліцерину реакція в основному йде з утворенням метилолмеламінів без подальшого утворення метиленових і діметиленетерних містків, тоді як при поліконденсації у присутності гліцерину йде активне утворення місткових зв'язків.

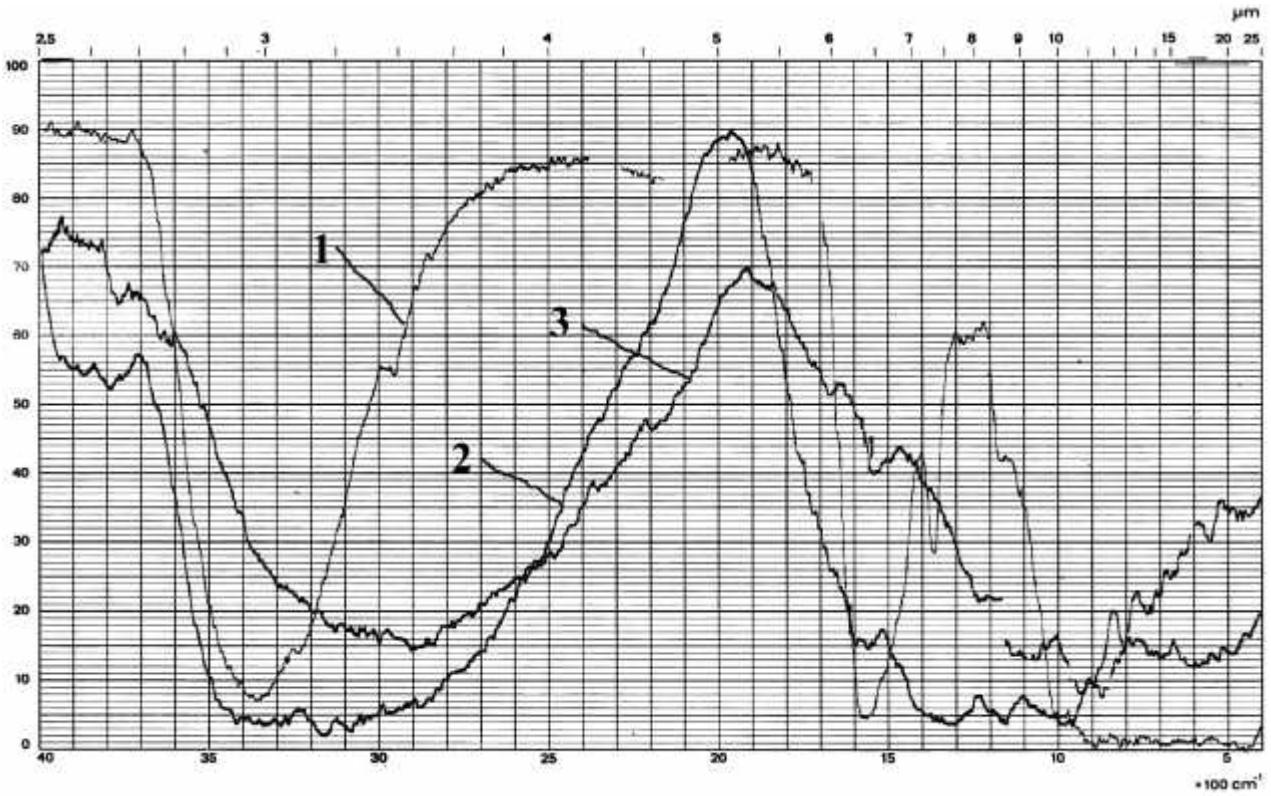


Рис. 5. ІЧ–спектри реакційної маси без гліцерину: 1–після поліконденсації, 2–після зневоднення, 3–після 6 годин структурування

На ІЧ–спектрі, знятому після зневоднення меламіноформальдегідної смоли без гліцерину (рис. 5), найхарактерніші смуги розташовані аналогічно ІЧ–спектру композиції з гліцерином, проте вони менш виражені. Це говорить про повільне утворення метиленових і діметиленетерних зв'язків в порівнянні з композицією з гліцерином. При дослідженні ІЧ–спектру, знятого після 6–ти годинного структурування без гліцерину (рис. 5), спостерігається подальше зменшення ступеня зшивання полімеру, оскільки, при порівнянні даного спектру з раніше приведеними спектрами (рис. 2), він мав вигляд аналогічний спектру смоли з гліцерином після 2 годинного структурування. Наявність смуги поглинання в області 1650 см $^{-1}$ свідчить про наявність в структурованій смолі вільного формальдегіду. Враховуючи дослідження впливу гліцерину на структуроутворення в меламіноформальдегідній смолі, можна зробити висновок про те, що в присутності гліцерину реакція утворення як місткових зв'язків (метиленові та діметиленетерні) так і зшитого полімеру йде інтенсивніше, ніж в його відсутність. Це пояснюється наявністю в гліцерині –ОН груп, які при підвищених температурах можуть реагувати як з аміногрупами меламіну, так і з гідроксилами метилолмеламінів. Таким чином, гліцерин виконує не тільки роль пластифікатора, але при підвищених температурах (особливо на стадії структурування)

вступає в реакцію з реакційно-здатними групами меламіноформальдегідної смоли.

Проведені дослідження по вивченню структуроутворення в меламіноформальдегідній смолі методом ІЧ–спектроскопії показали, що процес її отримання на стадії поліконденсації пов'язаний з утворенням метилолмеламінів і мостових зв'язків (метиленові і діметиленетерні). В кінці поліконденсації в реакційній масі присутня невелика (2,7 %) кількість вільного формаліну і велика кількість води, що поступила як з формаліном, так і що виділилося в процесі реакції. На наступній стадії (зневоднення) відбувається поступове зшивання смоли при постійному зменшенні вмісту води. При цьому спостерігається збільшення місткових зв'язків над метилольнимі і незначний (0,4) вміст в смолі вільного формаліну. Стадія структурування супроводжується подальшим (до 73 %) зшиванням смоли, зменшенням вмісту метилольних груп і збільшенням кількості місткових зв'язків. Причому до кінця процесу структурування спостерігаються переваги метиленових зв'язків над діметиленетерними. Гліцерин, який застосовується як пластифікатор та на ранніх стадіях виступає в ролі інертної речовини, з підвищенням температури процесу активно вступає в реакцію з метилольнимі групами смоли. Дослідження впливу гліцерину на структуроутворення в смолі показали, що в його відсутність реакція утворення метилольних груп в процесі поліконденсації і мостових сполук при зневодненні і структуруванні йде менш інтенсивно. В смолі, структурованій без гліцерину, міститься більша кількість метилольних груп, що не прореагували, при меншому ступені зшивання. Навіть в структурованій смолі залишається невелика кількість вільного формаліну. Все це говорить, про те що смола, одержана у присутності гліцерину, має велику молекулярну масу, ступінь зшивання і ступінь структурування.

Список літератури: **1.** *Авраменко В.Л., Лебедєв В.В., Сенчишин В.Г.* Дослідження можливостей використання поліконденсаційних полімерів для виготовлення сцинтиляторів//Вісник Національного технічного університету «ХПІ».–Харків:НТУ«ХПІ».–2005.–№25.–с.3–6. **2.** *Авраменко В.Л., Лебедєв В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д.* Прозорі меламіноальдегідні полімери для виготовлення пластмасових сцинтиляторів. Дослідження процесу//Хімічна промисловість України.–Київ: ВАТ «Укрхімпроект».–2006.–№4.–с.5–7. **3.** *Вирпша З., Бжезиньский Я.* Аминопласты.М.:Химия, 1973.–344с. **4.** *Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М.* Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ.М.:Мир, 1992.–300с.

Поступила в редколегію 20.10.06