

УДК 541.64:542.954

МОДИФИКАЦИЯ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ АКРИЛАМИДОМ

© 2002 г. М. Rätzsch*, В. Н. Павлюченко**, С. С. Иванчев**,
О. В. Сорочинская**, С. Я. Хайкин**

*Agrolinz Melamin GmbH
St-Peter-Straße, 25, A-4012, Linz, Austria

**Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

Поступила в редакцию 15.04.2002 г.
Принята в печать 15.05.2002 г.

Исследованы реакции в системе меламин–формальдегид–акриламид в слабощелочных (рН 8) и слабокислых (рН 6) средах. Рассмотрены возможные схемы включения фрагментов акриламида в состав образующихся меламино-формальдегидных олигомеров. Показано, что присоединение звеньев акриламида к меламино-формальдегидным олигомерам включает две стадии: образование метилольного производного меламина и взаимодействие акриламида с метилольными группами. Указанная последовательность реакций возможна только при проведении процесса в кислой среде.

Синтез полимеров, осуществляемый при последовательном или одновременном проведении реакций полимеризации и поликонденсации, в настоящее время распространен достаточно широко. По такому методу, например, получают уретановые преполимеры, содержащие полимеризационноспособные двойные связи [1–3]. Подобные реакции характерны и для меламино-формальдегидных олигомеров. Например, в работе [4] описан синтез метакриловых производных меламина, основанный на взаимодействии меламина, формальдегида и 2-гидроксиэтилметакрилата. Поскольку реакцию проводили в неводной среде, в качестве источника формальдегида использовали параформальдегид. Можно полагать, что применение акриламида вместо 2-гидроксиэтилметакрилата и проведение реакции в традиционных условиях (в водной среде) позволит создать процесс и продукт, имеющие преимущества перед упомянутым способом как в экономическом, так и в технологическом отношении.

Возможность осуществления такого синтеза не вызывает сомнения, учитывая известную реакцию акриламида и метилольных производных [5]. Направление реакций, проводимых в водной среде в системе меламин–формальдегид–акриламид,

не вполне ясно. Поэтому основной целью настоящей работы являлось установление последовательности превращений, выявление реакций, ответственных за включение в состав меламино-формальдегидного олигомера фрагментов акриламида и установление условий проведения этих реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали следующие реагенты: меламин (содержание 99.9%) фирмы "Agrolinz Melamin GmbH" (Австрия), формалин (содержание формальдегида в водном растворе 37%), характеристики в соответствии с ГОСТ 1625-89, а также акриламид фирмы "Merck Co".

Все синтезы выполняли в круглодонных колбах емкостью 250 мл, снабженных мешалкой, обратным холодильником и тубусами для загрузки реагентов и подачи инертного газа.

Во избежание полимеризации акриламида превращения с его участием проводили в присутствии ингибитора радикальной полимеризации 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиридин-1-оксила (0,04% от массы акриламида). Это также позволяло сохранять полимеризационноспособные двойные связи в образующихся продуктах.

E-mail: pavlyuch@SM2270.spb.edu (Павлюченко Валерий Николаевич).

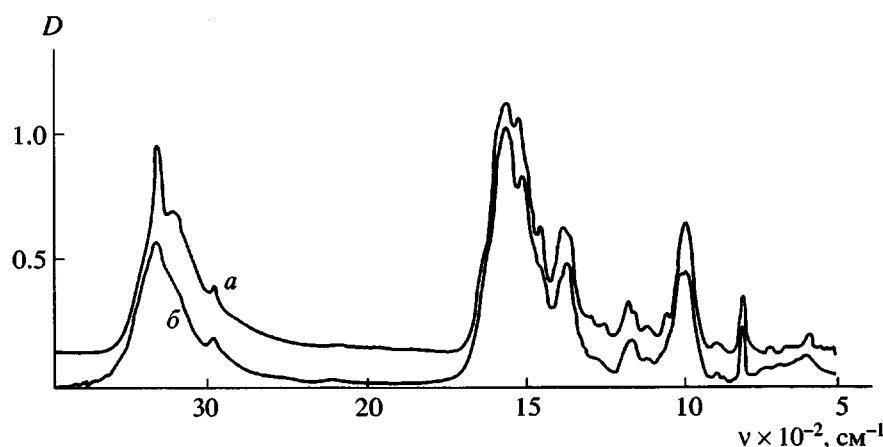
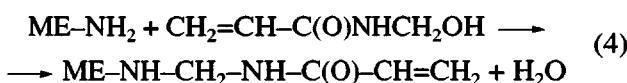
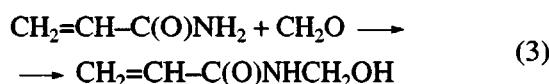
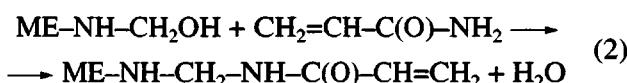


Рис. 1. ИК-спектр МФО, полученного при мольном соотношении меламин : формальдегид = 1 : 2.5. Время реакции 30 (a) и 135 мин (б).

Химический состав получаемых продуктов устанавливали методами ИК-фурье спектроскопии (спектрометр "Shimadzu 8300"). Образцы для спектроскопического исследования получали нанесением пленок из водных растворов на подложки из хлористого серебра. Нерастворимые образцы исследовали методом "Split mull" (порошок растирали с вазелиновым или перфторированным маслом в агатовой ступке). Количественный анализ ИК-спектров проводили по отношению интенсивности аналитических полос к интегральному поглощению полосы цианурового цикла (813 см^{-1}), которую рассматривали в качестве внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении процесса в системе меламин–формальдегид–акриламид можно предположить, что следующие реакции ответственны за включение фрагментов акриламида в состав меламино–формальдегидного олигомера (МФО):



(ME — меламин).

Как видно, последовательности превращений, включающих реакции (1) и (2) или (3) и (4), неразличимы по химическому строению образующихся продуктов. Для оценки возможного вклада различных реакций целесообразно осуществить процесс в более простых системах, в которых последовательные реакции можно проводить раздельно. В первой системе вначале осуществляли синтез МФО (реакция (1)), а затем в полученный продукт вводили акриламид и проводили реакцию (2). Во второй схеме первой стадией является получение метилолакриламида (реакция (3)), который затем добавляли к меламину для осуществления реакции (4).

Вначале все процессы проводили в слабощелочных средах (рН 8.0). Как известно [6, 7], такие условия вполне приемлемы для реализации реакций (1) и (3). Реакцию (1) осуществляли при мольном соотношении меламин : формальдегид = 1.0 : 2.5 при 80°C и рН 8.0 по следующей рецептуре (мас. ч.): меламин 21.58; формалин 34.8; NaOH (0.1 N раствор) 1.18; вода 11.36.

Для определения момента введения акриламида в водный раствор образующегося МФО предварительно оценивали характер изменения в олигомере количества метилольных групп, которые определяли по полосе 1010 см $^{-1}$ в ИК-спектре (рис. 1), соответствующей валентным колебаниям связи C—O в метилольной группе. Из рис. 2 видно, что через 30 мин формальдегид полностью вступает в реакцию, при этом МФО содержит максимальное количество метилольных групп. При увеличении продолжительности процесса происхо-

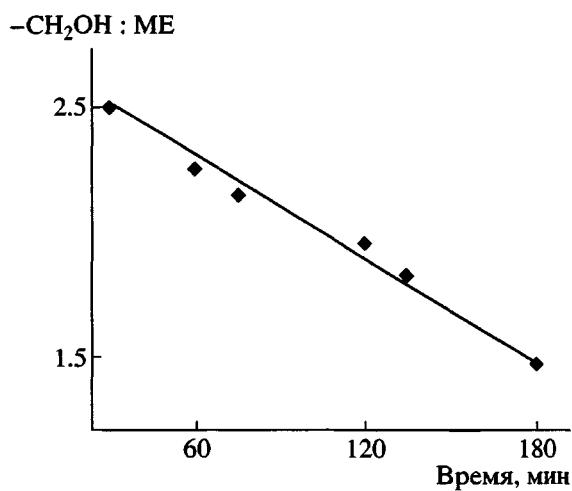


Рис. 2. Зависимость содержания метилольных групп в МФО (количество молей групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ на 1 моль МФО) от продолжительности реакции.

дит конденсация метилольных групп, что приводит к значительному уменьшению их содержания.

Реакцию (3) проводили также при pH 8.0 и мольном соотношении акриламида : формальдегид = 1 : 5 по рецептуре (мас. ч.): акриламид 4.38; формалин 25.0; NaOH (0.1 N раствор) 0.91.

ИК-спектр образовавшегося метилолакриламида содержит характерную полосу в области 1670 см^{-1} (рис. 3), которую можно использовать для идентификации фрагментов акриламида, присоединенных к МФО.

Для осуществления реакции (2) использовали метилольное производное меламина при максимальном содержании метилольных групп, т.е. продукт взаимодействия меламина и формальдегида, полученный в течение 30 мин. Акриламид вводили в метилольное производное меламина, не снижая температуру, т.е. при 80°C , в количестве 0.5 моля на 1 моль меламина. В ИК-спектре выделенного продукта после его промывки водой не обнаруживается поглощения в области 1670 см^{-1} . Аналогичный результат получен при анализе продукта реакции (4), которую также проводили при pH 8.0. Тот же результат имел место при осуществлении процесса в системе меламин–формальдегид–акриламид при мольном соотношении 1 : 2.5 : 0.5. ИК-спектр полученного продукта был полностью идентичен спектру метилольного производного меламина, представленного на рис. 1.

Из приведенных данных следует, что при pH 8.0 протекают только реакции (1) и (3), тогда как присоединения акриламида к метилольному производному меламина (реакция (2)) или присоединения метилолакриламида к меламину (реакция (4)) не происходит. Таким образом, щелочная среда неприемлема для модификации МФО акриламидом. Если исходить из известного факта, что акриламид способен взаимодействовать со своим собственным метилольным производным в кислой среде [5], то кажется целесообразным попытаться провести реакции (1)–(4) в слабокислых условиях. Сильнокислые среды малопригодны ввиду

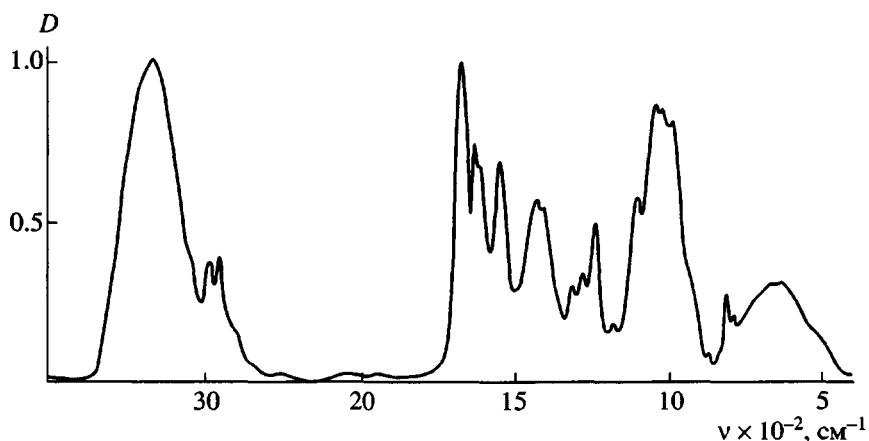


Рис. 3. ИК-спектр метилолакриламида.

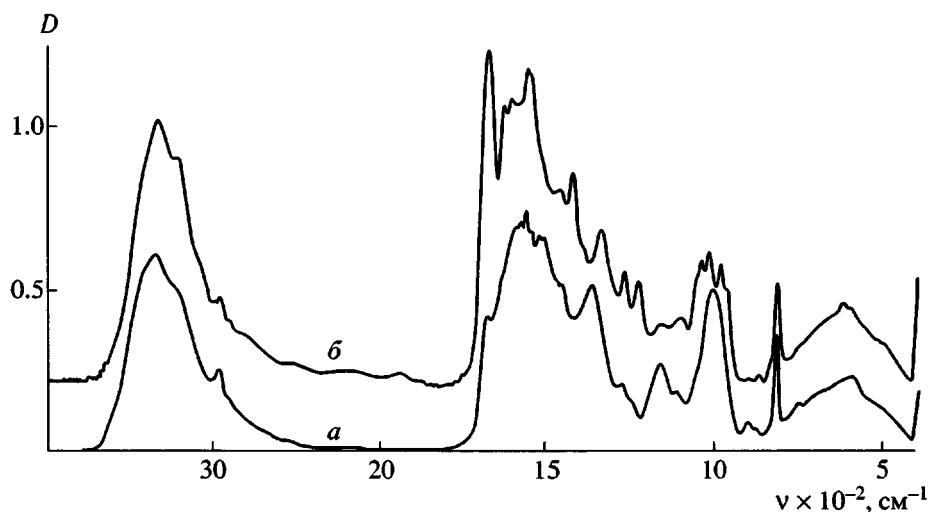


Рис. 4. ИК-спектр МФО, модифицированного акриламидом. Мольное соотношение меламин : формальдегид : акриламид = 1 : 2.5 : 0.5 (а) и 1 : 2.5 : 2.5 (б). Продолжительность реакции 60 мин.

очень высокой скорости конденсации МФО, приводящей к его преждевременному отверждению.

Реакцию в системе меламин : формальдегид : акриламид при мольных соотношениях 1 : 2.5 : 0.5 и 1 : 2.5 : 2.5 проводили при pH 6.0 и температуре 80°C. Величину pH регулировали добавлением в реакционную смесь 1 N раствора HCl. На рис. 4 приведены спектры выделенных продуктов. Видно, что в спектрах обоих продуктов присутствует полоса 1670 cm^{-1} , свидетельствующая о присоединении акриламида к МФО. Интенсивность этой полосы по мере протекания реакции увеличивается, достигая предельной величины при продолжительности реакции 60 мин. Следует отметить, что интенсивность полосы пропорциональна количеству введенного акриламида. Полученный результат указывает на то, что слабокислая среда вполне пригодна для модификации. Чтобы понять схему введения акриламида в состав МФО при проведении процесса в кислых условиях было еще раз выполнено изучение каждой индивидуальной реакции (1)–(4) аналогично рассмотренным выше процессам в слабощелочных условиях, но в данном случае при pH 6.0.

Если использовать для проведения реакции (4) заранее полученный при описанных выше условиях (при pH 8.0) метилолакриламид, то в кислой среде удается получить МФО с фрагментами акриламида с четко выраженной полосой 1670 cm^{-1} в ИК-спектре. Однако в системе меламин–формальдегид–акриламид в кислой среде, как и при

pH 8.0, эту реакцию осуществить не удается, но по иной причине. Оказалось, что при pH 6.0 не происходит образования метилолакриламида с заметной скоростью (реакция (3)). Следовательно, за связывание акриламида с МФО в кислой среде ответственна только реакция (2). Действительно, при введении акриламида в заранее подготовленный МФО при pH 6.0 образуется продукт, ИК-спектр которого аналогичен спектру соединения, образующегося при одновременной загрузке всех компонентов. Химизм рассмотренного процесса сходен с совместной конденсацией в системе меламин–мочевина–формальдегид при pH 6 [6]; в соответствии с результатами работы [6] вначале образуются метилольные производные меламина, которые затем взаимодействуют с мочевиной и продуктами ее конденсации.

Таким образом, совокупность приведенных данных позволяет однозначно представить схему связывания акриламида с МФО. Во-первых, такое связывание возможно только при проведении реакции в кислой среде. Во-вторых, поскольку в кислых условиях метилольное производное акриламида не образуется, единственной реакцией, приводящей к включению звеньев акриламида в МФО, является взаимодействие акриламида с метилольным производным меламина (реакция (2)).

Авторы выражают благодарность фирме "Agrolinz Melamin GmbH" за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noh S.H., Choi H.S., Noh S.T. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 6. P. 1216.
2. Henry I., Pascault J.P., Taha M., Vigier G., Flat J.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 2. P. 225.
3. Lee C.J., Kim J.W., Suh K.D. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 21. P. 5343.
4. Пат. 5296571 США. 1992 // РЖХим. 1995. 17C332П.
5. Kirk-Othmer of Chemical Technology. New York: Wiley, 1978. V. 1. P. 299.
6. Janagawa R., Mizuno T., Sasaki A. // Nippon Mokurai Gahkaishi. 1962. V. 8. P. 231 // Chem. Abstrs. 1963. V. 59, 77206.

Modification of Melamine–Formaldehyde Oligomers with Acrylamide

M. Rätzsch*, V. N. Pavlyuchenko, S. S. Ivanchev**,
O. V. Sorochinskaya**, and S. Ya. Khaikin****

*Agrolinz Melamin GmbH
St-Peter-Straße 25, A-4012, Linz, Austria

**Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

Abstract—Reactions occurring in melamine–formaldehyde–acrylamide systems in weakly alkaline (pH 8) and weakly acidic (pH 6) media were studied. Possible mechanisms for the incorporation of acrylamide fragments into the melamine–formaldehyde oligomers were considered. It was shown that the addition of acrylamide units to melamine–formaldehyde oligomers proceeds via two stages: the formation of the methylol derivative of melamine and the interaction of acrylamide with methylol groups. This sequence of reactions can be realized only in acidic media.