

Продолжение. Начало в № 3, 4, 6–8'2003, 2'2004

Азотсодержащие смолы

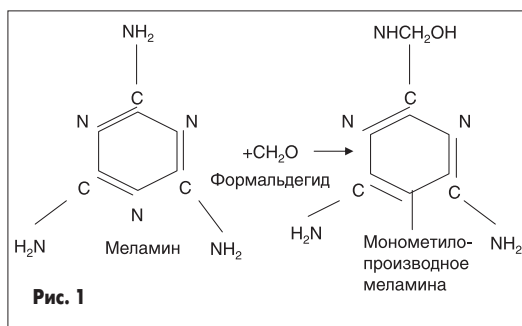
Александр Воробьев

alex@hit.mldnet.com

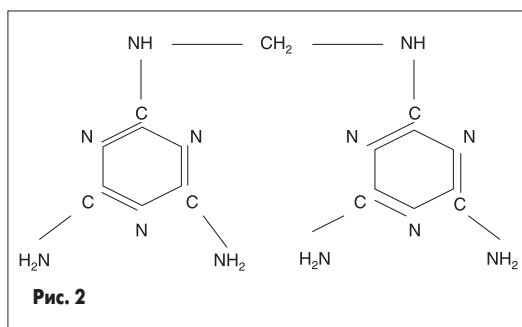
Меламиноформальдегидные смолы

Меламинтриаминотриазин (ГОСТ 7579-67) $C_3H_6N_6$ представляет собой кристаллическое вещество, возгоняется при нагревании. Температура плавления $354\text{ }^\circ\text{C}$, содержание основного вещества 99,5%.

Меламиноформальдегидные смолы получают при реакции поликонденсации меламин с формальдегидом (рис. 1).



В начальной стадии реакции в слабощелочной или нейтральной среде образуются метилолмеламины, которые в процессе реакции при нагревании образуют более сложные молекулы. Метилольные производные в кислой среде, реагируя между собой, образуют метиленовые мостики (рис. 2).



Если метилолмеламины содержат не менее трех метилольных групп, то получают полимеры трехмерной структуры. Реакцию меламин с формальдегидом проводят при $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, при этом pH (реакция водной вытяжки) должна быть не ниже 7. При снижении pH ниже 7 добавляют аммиак. Реакция сначала проходит в гетерогенной среде, а затем растворимость продукта повышается за счет образования метилольных производных. Это в значительной мере предохраняет его от преждевременной желатинизации. В качестве регулятора кислотности среды вводят триэтанолламин.

Состав смеси

- Меламин $(CN)_3(NH_2)_3$ — 100 массовых частей
- Формальдегид CH_2O (30%-й раствор) — 44,2
- Триэтанолламин — 2,7
- Диэтанолламин — 11,7

Реакцию конденсации проводят в алюминиевом котле с холодильником по обратной схеме и паровым обогревом. В котел загружают формалин, едкий натр, триэтанолламин, диэтанолламин и добавляют воду. Определяют pH среды и вводят меламин. Смесь в котле нагревают до $70\text{ }^\circ\text{C}$ и включают холодильник. Реакция конденсации экзотермична, поэтому после получения однородной смеси нагрев выключают, и дальнейшее повышение температуры до $80\text{ }^\circ\text{C}$ происходит за счет экзотермичности реакции. Реакция продолжается около 2,5 ч. Контроль производят определением водного числа. По окончании реакции приступают к удалению воды (в некоторых случаях вакуумированием, а иногда — способом выделения смолы из водного слоя). Полученная смола весьма нестойка, поэтому ее нельзя долго хранить до переработки в изделия (пресспорошка).

Немодифицированные меламиноформальдегидные смолы применяют для производства пресспорошков. Характерной их особенностью является стойкость к поверхностным разрядам (дугоустойкость).

Для лаков применяют модифицированные меламиноформальдегидные смолы, получаемые конденсацией меламин с формальдегидом в нейтральной или щелочной среде с введением во второй фазе реакции бутанола. При этом происходит процесс этерификации метилольных групп бутиловым спиртом и образование эфиров. В процессе реакции растворимость продуктов в воде уменьшается, а в спирте увеличивается. Реакция этерификации заканчивается тогда, когда все продукты конденсации перейдут в спиртовой раствор. После этого смолу подвергают вакуумированию при $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ до полного удаления воды и некоторого количества спирта. После удаления воды получается вязкий раствор (обычно 50-процентной концентрации) меламиноформальдегидной смолы в бутаноле, который и применяется для лаков.

В производстве электроизоляционных лаков модифицированные меламиноформальдегидные смолы применяются в композиции с глифталевыми смолами.

Процесс взаимодействия свободных метилольных и бутоксиметилольных групп меламиноформальдегидной смолы со свободными гидроксиль-

ными группами глифталевых смол приводит к получению пространственных молекул композиций с улучшенными физико-химическими свойствами лаковых пленок, обладающих большой влаго- и водостойкостью, твердостью и электрической прочностью, особенно после действия воды или влажной среды, а также высокой масло- и бензиностойкостью. Глифталевые смолы приобретают свойства отверждаться с большой скоростью и при более низких температурах. Композиционные глифталемазляные меламинавые лаки по сравнению с глифталемазляными обладают весьма ценным свойством — способностью высыхания в толстом слое. Это свойство особенно важно для лаков, применяемых в качестве пропиточных для изоляции обмоток электрических машин, работающих в тяжелых условиях эксплуатации (большая влажность и нагрев).

Анилиноформальдегидные смолы

Анилиноформальдегидные смолы представляют собой продукты конденсации анилина с формальдегидом в присутствии щелочных или кислых катализаторов. Они термoplastичны, хрупки, прозрачны (от светло- до темно-коричневого цвета), растворимы в дихлорэтаноле, этиленгликоле, циклогексаноле, фурфуроле. При нагревании размягчаются, но не плавятся. При избытке формальдегида в присутствии катализаторов и при высоких температурах можно получить термореактивные полимеры порошкообразного вида.

Однако процесс производства термореактивных анилиноформальдегидных смол довольно сложен, поэтому более целесообразным является изготовление смешанной фенолоанилиноформальдегидной смолы.

Рецептуры этих смол различны.

Примерная рецептура фенолоанилиноформальдегидной смолы

- Фенол — 100 массовых частей
- Анилин — 50
- Формальдегид — 36
- Аммиак — 1,5

Анилиноформальдегидные смолы имеют высокие диэлектрические свойства: малые диэлектрические потери ($\operatorname{tg} \sigma = 0,002$) и высокое удельное объемное сопротивление (по сравнению с фенолоформальдегидными). Поэтому применение анилиноформальдегидных смол улучшает диэлектрические свойства, а также водо- и влагостойкость материалов, в сочетании с которыми они применяются.

Для производства лаков представляют большой интерес анилиноформальдегидные смолы, модифицированные растительными маслами, обладающие высокой эластичностью, хорошими диэлектрическими свойствами и маслостойкостью. Этот вид смол получил название анилидоформальдегидных.

При изготовлении анилидоформальдегидных смол в зависимости от содержания жирных кислот или масел, а также в зависимости от природы модифицирующих добавок, можно получать смолы и лаки из них с различными физико-техническими свойствами. Так, например, за счет введения в состав смол насыщенных жирных кислот или кислот полувывсыхающих масел можно получить анилидоформальдегидные лаки с высокой термозластичностью. Подобно полиэфирным (глифталевым) смолам растворимость их в алифатических углеводородах повышается с увеличением жирности смол.

Анилидоформальдегидные смолы растворяются также в ацетоне, амилацетате, скипидаре, ароматических растворителях, совмещаются с нитроцеллюлозой, образуя лаки воздушной сушки. Анилидоформальдегидные лаки в зависимости от степени жирности обладают различной скоростью сушки и эластичностью лаковых пленок. Анилидоформальдегидные лаки обладают высокой влагостойкостью наряду с маслостойкостью, а также хорошими электроизолирующими свойствами и превосходят в этом отношении глифталевые.

Анилидоформальдегидные смолы и лаки применяются в качестве покровных лаков для защиты от поверхностных разрядов бумажно-бакелитовой изоляции и лакировки фибровых разрядников.