Оценка оптических свойств меламиноформальдегидных полимеров по данным акваметрии

Т.А.Бланк[1], В.В.Лебедев[2], Л.П.Экспериандова[1], В.Л.Авраменко[2]

[1]НТК «Институт монокристаллов» Национальной академии наук Украины, г.Харьков, Украина

[2] Национальный Технический Университет «Харьковский Политехнический Институт», г. Харьков, Украина

Поступила: 23 ноября 2009 г./ Принята к публикации: 20 декабря 2009 г.

Установлено, что причиной недостаточно хороших оптических свойств меламиноформальдегидных (МФ) полимеров является их микрогетерогенность в виде свильности из-за присутствия свободной воды, которая является побочным низкомолекулярным продуктом поликонденсационного синтеза. На основе результатов титриметрического по К.Фишеру определения воды сделан вывод, что введение в МФ олигомер диметилсульфоксида (ДМСО), являющегося протоно-акцепторным модификатором, в объемном соотношении ДМСО/вода равном 1:1, позволяет связать большую часть свободной воды в прочный комплекс. Поскольку такая модификация приводит к значительному улучшению оптических, физико-механических и функциональных свойств МФ полимеров, можно заключить, что имеется четкая корреляция между количеством свободной воды и свойствами МФ полимеров. Следовательно, данные акваметрии могут быть использованы для прогнозирования оптических и некоторых физико-механических свойства МФ полимеров.

ESTIMATION OF THE OPTICAL PROPERTIES OF MELAMINE FORMALDEHYDE POLYMERS BY AQUAMETRIC DATA *- It is found that insufficiently good optical properties of melamine formaldehyde polymers (MF polymers) are caused by their microheterogeneity which manifests itself as cordiness due to the presence of free water; the latter is a side low-molecular product of polycondensation synthesis. On the base of the results of titrametric water determination by K. Fisher it is established that the introduction of dimethyl sulfoxide (DMSO) (a proton-acceptor modifier) into MF polymers in a volume ratio of 1:1 allows to add a major portion of free water to form a strong complex. As such a modification leads to significant improvement of the optical, physico-mechanical and functional properties of MF polymers, it may be concluded that there exists a clear correlation between the amount of free water and the properties of MF polymers. So, the aquametric data may be used for prediction of the optical and some physico-mechanical properties of MF polymers.*

Ключевые слова: *акваметрия, титрование по К.Фишеру, меламино-формальдегидные полимеры, диметилсульфоксид, оптические свойства.*

Keywords: *aquametry, the K. Fisher titration, melamine formaldehyde polymers, dimethyl sulfoxide, optical*

Бурное развитие мировой оптической науки и приборостроения, опережающие темпы внедрения в производство идей и технических решений, рожденных фундаментальными исследованиями, требует от современного материаловедения создания новых функциональных материалов с заданным комплексом свойств. К числу наиболее перспективных оптических материалов следует отнести полимеры, из которых получают безопасные и сравнительно дешевые изделия различных объемов и конфигураций. Оптические материалы на основе полимеров характеризуются высокой прозрачностью, хорошими физико-механическими и электро-изоляционными свойствами на протяжении длительного периода эксплуатации. С расширением ассортимента существующих и созданием новых полимеров оптического назначения связаны успехи в области сцинтилляционной техники, твердотельных элементов лазеров, люминесцентных солнечных концентраторов [1].

Наиболее известные и широко применяемые полимеры, отличающиеся высоким светопропусканием, полистирол и полиметил-метакрилат получают полимеризационным способом. Однако резкое снижение их прозрачности и других эксплуатационных показателей в условиях воздейст-

вия повышенных температур и излучений высоких энергий, вынуждают технологов разрабатывать новые полимерные материалы, лишенные этих недостатков. Удачной альтернативой оптическим полимерным материалам, полученным по способу полимеризации, являются поликонденсационные полимеры, которые имеют более высокую термостойкость и более длительный срок эксплуатации в жестких условиях [2, 3]. Кроме того, в процессе синтеза поликонденсационных полимеров значительно легче, чем при полимеризационном синтезе, регулировать молекулярную массу, пространственную структуру и состав конечного продукта [4].

В.В.Лебедев с соавторами показал, что прозрачные модифицированные глицерином меламиноформальдегидные (МФ) полимеры, спектрально-люминесцентные характеристики которых близки к соответствующим характеристикам полистирола, имеют высокую термическую стабильность и радиационную стойкость [5-7]. Путем использования принципа температурно-временной суперпозиции установлено, что эти полимеры могут эксплуатироваться при нормальных условиях без существенных потерь в светопропускании и интенсивности люминесценции в течение 5–7 лет [6]. При этом следует отметить, что по значению величины коэффициента светопропускания МФ полимеры несколько уступают лучшим образцам полиметилметакрилата (89% и 95%, соответственно) [8, 9]. Последнее связано с микрогетерогенностью в виде свильности МФ полимеров из-за присутствия в них некоторого количества свободной воды, которая является побочным низкомолекулярным продуктом поликонденсационного синтеза. Общепринятая термообработка (отжиг) МФ полимера в данном случае не приводит к полному удалению остатков свободной воды [10]. Наиболее оптимальным способом устранения негативного влияния свободной влаги в МФ полимерах на их оптические характеристики является связывание свободной воды при помощи протоноакцепторных растворителей, которые способны образовывать ассоциаты с молекулами воды [11]. В качестве такого растворителя можно использовать, например, диметилсульфоксид (ДМСО), отличающийся невысокой стоимостью, доступностью, способностью неограниченно смешиваться с водой.

Целью нашей работы явилось выявление корреляции между свойствами МФ полимеров и содержанием в них свободной воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты.

МФ полимеры синтезировали в соответствии с [8, 12, 13]. Методика включает поликонденсацию меламина с формальдегидом в присутствии гидроксилсодержащего модификатора глицерина, выпаривание воды из полученного МФ олигомера на песчаной бане при 110 0С, введение в обезвоженный МФ олигомер протоно-акцепторного ДМСО и отверждение МФ олигомера в заданной форме в изделие. Отвержденные МФ полимеры для снижения влажности подвергали отжигу при 100^0С до достижения постоянной массы.

В исследованиях использовали:

диметилсульфоксид «фарм.»;

метанол «ч.д.а.» («LAB-SCAN,», Ирландия расфасован «Синбиас», Украина);

метиленовый синий «for microscopy» (Riedel-de Haën, USA).

Приготовление рабочего раствора реактива К.Фишера, стандартного раствора воды в метаноле и раствора фонового красителя выполняли в соответствии с [14].

Аппаратура. Титрование с визуальной индикацией конечной точки проводили в установке, обеспечивающей защиту реактива и пробы от атмосферной влаги [14].

Для перемешивания титруемых растворов и метанола в процессе извлечения воды из МФ олигомеров и полимеров использовали магнитные мешалки типа ММ-2 (Киев) или ММ-5 (Мукачево).

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе Q–1500 D («МОМ», Венгрия).

Для ИК-спектроскопии использовали ИК-спектрофотометр SPECORD 75 UR.

Методика измерений. Определение содержания воды в исследуемых образцах МФ полимеров проводили титрованием по методу К.Фишера метанола, выступающего в качестве экстрагента или растворителя по методике, описанной в [14]. В случае отверждения немодифицированных МФ полимеров выделившуюся воду смывали с поверхности МФ полимера и формы, в которой проводили процесс отверждения, метанолом и затем титровали по методу К.Фишера.

Титрование воды, содержащейся в ДМСО, проводили аналогично определению влажности метанола [14].

Определение количества воды, испарившейся из МФ олигомера при его отверждении, и воды, удаленной из МФ полимера при его отжиге, определяли гравиметрическим методом по разнице массы образца до и после обработки.

При термогравиметрических исследованиях навеску образца МФ полимера (1-2 г) помещали в тигель, который устанавливали в печь дериватографа, и вели нагрев до 250°С со скоростью 3

© Т.А.Бланк, В.В.Лебедев, Л.П.Экспериандова, В.Л.Авраменко

град/ мин. в атмосфере воздуха. Убыль массы образца МФ полимера регистрировали в непрерывном режиме в интервале температур 20-250°С по кривой TG.

ИК-спектры снимали при 20-25°С в интервале частот 4000 – 500 $см^{-1}$ (ширина щели – 3 мм, время записи спектра – 13,2 мин, постоянная времени – 1 сек). Образцы для измерения спектров прессовали в виде таблеток KBr с содержанием порошка полимера 1 мас.%. Положение минимума полос пропускания определяли методом канод.

Измерения коэффициента светопропускания и объемной длины затухания (BAL) проводили по ГОСТ 15875 и ГОСТ 17038.7 соответственно.

Удельную плотность МФ полимеров определяли по ГОСТ 15139, ударную вязкость по ГОСТ 4647, а разрушающее напряжение при изгибе по ГОСТ 9550.

Расчетную усадку определяли в соответствии с ГОСТ 18616, сравнивая при 20°С размер отформованного образца с размерами формы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что при интенсивном перемешивании навески с метанолом МФ олигомер полностью растворяется в течение 120 минут. Содержание воды в МФ олигомере, найденное по методу К.Фишера, составляет 12,6±0,8 мас.%.

Установлено, что при отверждении немодифицированного МФ полимера в реакционную систему в виде поверхностной влаги выделяется 0,19±0,04 мас.% воды (по отношению к массе МФ олигомера).

При определении оптимального количества протоно-акцепторного растворителя, связывающего свободную воду в процессе отверждения, синтезировали 3 вида МФ полимеров с объемными соотношениями ДМСО и воды, содержащейся в МФ олигомере, равными 1:2, 1:1 и 1,5:1. Влажность использовавшегося ДМСО, определенная титрованием по К.Фишеру, составила 4,3±0,3 мас.%.

Установлено, что в условиях проведения анализа вода количественно извлекается метанолом из МФ полимеров за 180 минут. Показано, что перед проведением титрования нет необходимости отделять метанольный экстракт от порошкообразной пробы. Результаты определения влажности компонентов реакционной системы приведены в табл.1.

Таблица 1 ***Результаты определения содержания воды в компонентах реакционной системы при отверждении МФ полимеров***

Образец	Вода, мас.%					Расчетное количество воды в МФ полимере, мас.%	Вода, найденная в МФ полимере по методу К.Фишера, мас. %
	испарившаяся из олигомера	выделяющаяся в виде поверхностной влаги	Найденная в полимере до отжига по методу К.Фишера	удаленная при отжиге полимера	введенная с ДМСО		
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
МФ полимер	3,1±0,1	0,19±0,04	8,9±0,8	4,2±0,1	0	5±1	4,6±0,3
МФ полимер с ДМСО (1:2)	2,2±0,2	0	не определя-лась	4,0±0,1	0,026±0,002	6±1	4,9±0,5
МФ полимер с ДМСО (1:1)	2,1±0,1	0	не определя-лась	3,9±0,2	0,049±0,005	7±1	3,3±0,3
МФ полимер с ДМСО (1,5:1)	2,3 ±0,1	0	не определя-лась	4,4±0,1	0,069±0,006	6±1	5,9±0,5

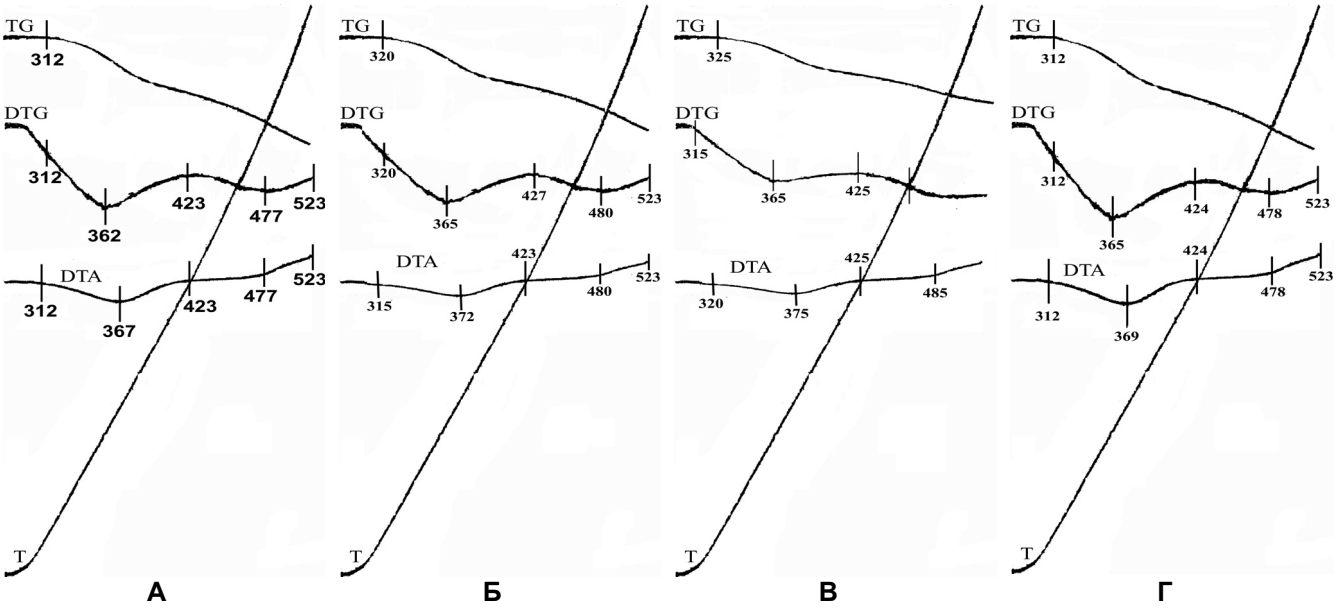

Рис.1. Результаты термогравиметрического анализа немодифицированного МФ полимера (А) и МФ полимеров, модифицированных ДМСО с разным объемным соотношением ДМСО/вода: (Б) – 1:2, (В)-1:1, (Г)-1,5:1.

Общее содержание воды, оставшейся в МФ полимерах после отверждения, рассчитывали как сумму содержаний воды, находившейся в МФ олигомере и внесенной с ДМСО, за вычетом воды, удаленной из реакционной массы на стадиях отверждения МФ олигомера и отжига МФ полимера (колонка 7 табл.1). Количество воды, удаляющейся из МФ полимеров при отжиге, определяли также по результатам термогравиметрического анализа (рис. 1).

На дериватограммах видно, что при нагреве МФ полимеров в интервале температур 29,9–249,9°С сначала из МФ полимеров испаряется вода (29,9 – 109,9°С), а затем имеет место процесс доотверждения МФ полимеров (149,9 – 249,9°С). По кривой TG, которая характеризует потерю массы образца, найдено, что из немодифицированного МФ полимера удаляется 4,25±0,04 мас.% воды, из модифицированных МФ полимеров, с соотношениями ДМСО/вода, равными 1:2; 1:1; 1,5:1, удаляется 4,0±0,1; 3,8±0,2; 4,45±0,09 мас.% воды, соответственно, что хорошо коррелирует с убылью массы образцов, рассчитанной из результатов взвешивания образцов МФ полимеров до и после отжига (табл.1).

Из приведенных данных видно, что найденное по методу К.Фишера содержание воды в немодифицированном МФ полимере до отжига и суммарное количество воды, удаленное при отжиге, и оставшееся в МФ полимере после отжига, рассчитанное с учетом титримерических данных о влажности исходного МФ олигомера, практически совпадают: 8,9±0,8 мас.% (титрование по К.Фишеру) и 9±1 мас.% (результаты термогравиметрии).

Как видно из табл.1, в МФ полимерах, модифицированных ДМСО, количество воды, найденное титрованием по методу К.Фишера, меньше действительного ее содержания. Вероятно, в этих образцах часть свободной воды связывается ДМСО. Установлено, что при соотношении ДМСО и воды в МФ олигомере, равном 1:1, связывается 51 мас.% воды, находящейся в МФ полимере, при соотношении 1:2 связывается 24 мас.% воды, а при соотношении 1,5:1 связывается только 2% воды. Это означает, что прочный комплекс ДМСО с водой образуется только при соотношении компонентов 1:1. Заметим, что в опубликованных ранее исследованиях бинарного растворителя ДМСО – вода для высокостабильных клеев на основе поливинилового спирта было показано, что и в этих системах ДМСО только в строго определенных соотношениях с водой образует донорно-

акцепторный комплекс, выступая в роли акцептора при связывании водорода [15-17].

Обсуждаемый механизм взаимодействия ДМСО с водой, в свою очередь, подтверждают ИК-спектры образцов МФ полимеров с разными объемными соотношениями ДМСО/вода (рис.2).

Для немодифицированнного МФ полимера характерна широкая интенсивная полоса с минимумом пропускания при длине волны 3250 $см^{-1}$, соответствующая связанным ОН-группам, и высокостабильная полоса с минимумом при 3650 $см^{-1}$, соответствующая свободным ОН-группам. Введение в МФ олигомер ДМСО уменьшает интенсивность полос в области длин волн 3000-3700 $см^{-1}$.

Таблица 2 ***Основные характеристики модифицированных МФ полимеров после стадии отверждения***

Образец	Коэффициент светопропускания,%	Объемная длина затухания (BAL), см	Усадка, %	Удельная плотность, $г/см^3$	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, $кДж/м^2$
МФ полимер	89	25	0,2	1,43	50	4,7
МФ полимер с ДМСО (1:2)	90	30	0,02	1,38	60	4
МФ полимер с ДМСО (1:1)	95	60	0,015	1,40	135	7
МФ полимер с ДМСО (1,5:1)	92	36	0,01	1,50	65	6

Рис.2. ИК-спектры немодифицированного МФ полимера (1) и полимеров модифицированных ДМСО с разным объемным соотношением ДМСО/вода: (2) – 1:2, (3)-1:1, (4)-1,5:1.

Для ИК-спектров МФ полимера с объемным соотношением ДМСО/вода, равным 1:2, характерно частичное выравнивание интенсивности обеих полос, что свидетельствует об увеличении доли связанной воды за счет свободной.

В еще большей степени такое выравнивание наблюдается в ИК-спектрах МФ полимера с объемным соотношением 1:1, в котором содержание свободной и связанной воды практически одинаково. В ИК-спектрах полимеров с объемным соотношением 1,5:1 присутствует одна интенсивная полоса при 3600-3700 $см^{-1}$, которая соответствует свободной воде.

В табл.2 приведены основные физические и физико-механические свойства МФ полимеров, модифицированных ДМСО и без модификатора.

Видно, что МФ полимеры с ДМСО имеют более высокие коэффициенты светопропускания, чем МФ полимеры без модификатора, причем величина этого показателя МФ полимеров с объемным соотношением 1:1 приближается к величине коэффициента светопропускания лучших образцов полиметилметакрилата - 95%. Коэффициент светопропускания МФ полимеров с бóльшим или меньшим соотношением ДМСО/вода несколько ниже - 90-93%, что обусловлено более высоким содержанием свободной воды в МФ полимерах и,

соответственно, наличием центров рассеивания на границах раздела фаз вода-полимер. Данные табл.2 также показывают, что модификация МФ полимеров ДМСО увеличивает их объемную длину затухания (BAL), влияющую на световой выход. BAL МФ полимеров с объемным соотношением ДМСО/вода, равным 1:1, составляет 60 см, что позволяет использовать их в сцинтилляционном материаловедении.

Из табл.2 видно, что присутствие в полимерах ДМСО в ~10 раз снижает их усадку, которая является источником внутренних и остаточных напряжений в МФ полимерах, а также усложняет расчеты по проектированию форм для конечных изделий. Кроме того, присутствие в МФ полимерах ДМСО в объемном соотношении ДМСО/вода, равным 1:2 и 1:1, несколько уменьшает их плотность. Так, уменьшение плотности МФ полимеров с соотношением 1:1, например, позволяет получить экономию материала до 2 % и более по сравнению с немодифицированным полимерным материалом при изготовлении изделий одного и того же объема. При этом из данных табл.2 видно, что снижение плотности модифицированных МФ полимеров не сопровождается ухудшением их механических свойств. Напротив, для МФ полимеров с соотношением 1:1 разрушающее напряжение при изгибе в 2,7 раз, а ударная вязкость в 1,5 раза выше, чем эти же показатели для немодифицированных МФ полимеров.

Итак, в результате проведенной работы установлено, что причиной недостаточно хороших оптических свойств МФ полимеров является их микрогетерогенность в виде свильности из-за присутствия свободной воды, которая является побочным низкомолекулярным продуктом поликонденсационного синтеза.

Показано, что модификатор ДМСО в объемном соотношении ДМСО/вода в МФ олигомере, равном 1:1, связывает большую часть свободной воды в прочный комплекс. Поскольку введение в систему протоно-акцепторного растворителя приводит к значительному улучшению оптических, физико-механических и функциональных свойств МФ полимеров, можно заключить, что имеется четкая корреляция между количеством свободной воды и свойствами МФ полимеров.

Таким образом, установлено, что данные аквариметрии могут быть использованы для прогнозирования оптических и некоторых физико-механических свойства МФ полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1992. 80 с.*

2. *Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – Москва: Химия, 1976. 256 с.*

3. *Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973.– 344с.*

4. *Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М. Химия, 1979. 264 с.*

5. *Лебедев В.В. Исследование спектральных свойств меламиноформальдегидных полимеров для сцинтилляционной техники // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»: Збірка наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2007. № 27. С.101-110.*

6. *Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Виноградов В.Е., Аннопольский В.Ф. Исследование термостабильности прозрачных меламиноформальдегидных полимеров для сцинтилляционной техники // Сб. научных трудов «Химия и технология производств основной химической промышленности». – Харьков: НИОХИМ, 2007. T.LXXV. С.221-227.*

7. *Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Киселёв В.А. Исследование структуры и свойств прозрачных меламиноформальдегидных полимеров в условиях радиационного старения // Полімерний журнал. 2008. Т.30, №1. С.21-26.*

8. *Сулига К., Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Тицкая В.Д. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства модифицированных меламино-формальдегидных полимеров // Тези доповідей III Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» Донецьк. 2009. С. 153.*

9. *Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов СПб.: Профессия, 2004. 460 с.*

10. *Авраменко В.Л., Лебедєв В.В., Сенчишин В.Г. Дослідження можливостей використання поліконденсаційних полімерів для виготовлення сцинтиляторів // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»: Збірка наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія.– 2005.–№25.– С.3–6.*

© Т.А.Бланк, В.В.Лебедев, Л.П.Экспериандова, В.Л.Авраменко

11. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). М: Наука, 1972. 175 с.

12. Лебедєв В.В., Авраменко В.Л. Меламіноформальдегідні смоли. Дослідження впливу гідроксилвмісних модифікаторів//Хімічна промисловість України. – 2007. – №2. – С.48–51.

13. Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Суров Ю.Н. Исследование меламиноформальдегидных полимеров для сцинтилляционной техники методами ИК- и УФ-спектроскопии // Вісник Харківського національного університету ім.В.Н. Каразіна.– Харків.–2007.– Вип. 15(38), №770. – С.225–231.

14. Blank T.A., Eksperiandova L.P., Gorodilova L.I., Panikarskaya V.D., Kudin K.A. Study on gaseous impurities in α-alumina, used single crystals growing // Functional Materials. 2005. V.12, № 3. P.600 - 603.

15. Мішуров Д.О., Авраменко В.Л. Інфрачервона спектроскопія і спектральне визначення енергії водневого зв'язку в розчинах полівінілового спирту // Полімерний журнал. 2007. Т.29, №2. – С. 119-122.

16. Мишуров Д.А., Авраменко В.Л. Изучение ЯМР ^{1}Н-спектров растворов поливинилового спирта // Пластические массы. 2008. №5. – С. 11-12.

17. Мишуров Д.О., Авраменко В.Л. Морфологія розчинів полівініловий спирт – діметилсульфоксид – вода // Вісник Київського національного університету технологій і дизайну. 2007. Вип.36, №4. С. 145 – 147.