

BARBARA DĘBSKA^{*)}, ELWIRA WIANOWSKA^{**)}

Badania właściwości żywicy melaminowej modyfikowanej akryloamidem

Cz. III. WYJAŚNIENIE MECHANIZMU DZIAŁANIA AKRYLOAMIDU JAKO MODYFIKATORA ŻYWIC MELAMINOWO-ACETONOWO-FORMALDEHYDOWYCH^{***)}

INVESTIGATIONS ON THE PROPERTIES OF ACRYLAMIDE-MODIFIED MELAMINE RESINS. Part III. EXPLANATION OF THE MECHANISM OF ACTION OF ACRYLAMIDE AS MODIFIER OF MELAMINE—ACETONE—FORMALDEHYDE RESINS

Summary — Dissolution of acrylamide in the reactive solvent—melamine system was studied in terms of ^1H NMR spectra (Figs. 2—5). Acrylamide did not polymerize during the dissolution. It reacted but slightly with the formaldehyde released in the reactive solvent (a product of reaction of acetone with CH_2O used in large excess) to yield hydroxymethyl acrylamide derivatives. These derivatives condense with hydroxymethyl derivatives of melamine and reactive solvent incorporated in the system. The extent of this reaction is low; therefore, acrylamide should be treated primarily as a physical modifier.

Key words: melamine—acetone—formaldehyde resins, dissolution of acrylamide in reactive solvent, modification of acrylamide, mechanism of modification, ^1H NMR.

Stanowiące przedmiot naszych badań żywice melaminowo-acetonowo-formaldehydowe modyfikowane akryloamidem (żywice MAFA) uzyskuje się w następującym dwuetapowym procesie:

— na pierwszym etapie otrzymuje się reaktywny rozpuszczalnik melaminy w reakcji acetonu z 10-krotnym molowym nadmiarem formaldehydu,

— drugi etap polega na kilkuminutowym roztwarzaniu melaminy w tak otrzymanym reaktywnym rozpuszczalniku z jednoczesnym dodawaniem do roztworu w odpowiedniej ilości akryloamidu jako modyfikatora.

Otrzymany roztwór melaminy i akryloamidu utwarza się następnie w podwyższonej temperaturze wobec nadtlenu wodoru jako inicjatora.

Opublikowane dotychczas części naszej pracy dotyczyły analizy wpływu akryloamidu na wybrane właściwości produktów [1] oraz próby zastosowania systemu informatycznego SCANKEE [2] do prognozo-

wania tych właściwości [3]. Obecny artykuł jest poświęcony wyjaśnieniu roli akryloamidu po wprowadzeniu go do roztworu melaminy w reaktywnym rozpuszczalniku, tzn. stwierdzeniu czy jego działanie ma charakter chemiczny związany z reakcjami zachodzącymi w układzie, czy też jest on tylko modyfikatorem fizycznym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Akryloamid, formalina, aceton, melamina — jak w pracy [1].

Synteza hydroksymetylowych pochodnych akryloamidu

Do kolby trój szyjnej pojemności 250 cm^3 wprowadzono $35,5\text{ g}$ ($0,5\text{ mola}$) akryloamidu i taką ilość $36,4\text{-proc.}$ formaliny, aby wyjściowy stosunek molowy akryloamid : CH_2O wynosił $1 : 1$; $1 : 2$ lub $1 : 6$. Zawartość mieszano, ogrzewano do temperatury wrzenia (105°C) i utrzymywano w tym stanie przez 15 , 30 , 60 lub 120 min , a niekiedy nawet $13,5\text{ h}$. Po zakończeniu reakcji miesza-

*) Politechnika Rzeszowska, Katedra Informatyki Chemicznej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-041 Rzeszów, e-mail: bjdebska@prz.rzeszow.pl

**) Politechnika Radomska, Katedra Technologii Ogólnej i Syntetycznych Materiałów Obuwniczych, ul. Malczewskiego 22, 26-600 Radom

***) Cz. II — por. [3].

ninę oziębiano do temperatury pokojowej i destylowano ją pod zmniejszonym ciśnieniem (<13,33 hPa) w celu całkowitego usunięcia wody. Każdy z otrzymanych produktów poddawano analizie metodą $^1\text{H-NMR}$.

Roztworzenie akryloamidu w reaktywnym rozpuszczalniku

Do roztwarzania akryloamidu używano reaktywnego rozpuszczalnika, o stosunku molowym aceton : formaldehyd = 1 : 10 [1]. Do zlewki pojemności 25 cm³ wprowadzano 2 g tego rozpuszczalnika i 2 g akryloamidu. Układ mieszano i ogrzewano do temperatury 105°C do chwili całkowitego rozтворzenia akryloamidu (30 s); następnie kontynuowano mieszanie, tak aby łączny czas ogrzewania wyniósł 600 s. Podczas procesu roztwarzania pobierano próbki, które poddawano analizie metodą $^1\text{H-NMR}$.

Roztworzenie melaminy i akryloamidu w reaktywnym rozpuszczalniku

Do zlewki pojemności 25 cm³ wprowadzano 5 g reaktywnego rozpuszczalnika, 4,5 g melaminy i 1 g akryloamidu. Ilości te wynikały z poprzednio przeprowadzonych badań [4], związanych z otrzymywaniem żywic MAFA. Zawartość zlewki mieszano i ogrzewano do temp. 105°C, pobierając próbki co 30 s przez 3 minuty. Próbkę analizowano metodą $^1\text{H-NMR}$.

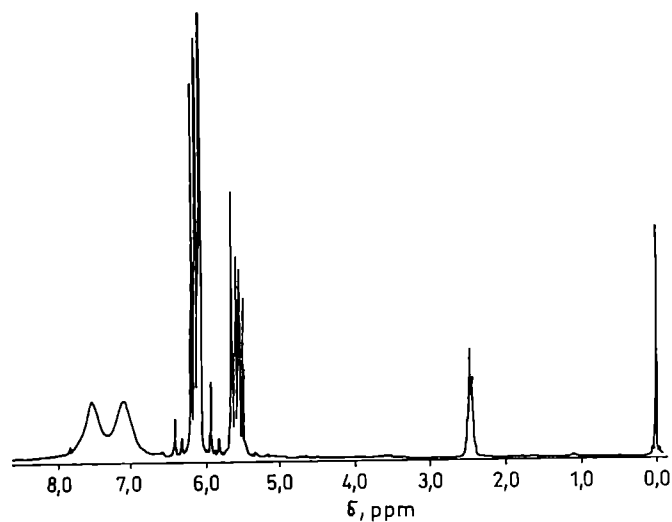
Metody analityczne

Wszystkie próbki otrzymane w niniejszej pracy poddawano analizie metodą protonowego rezonansu magnetycznego ($^1\text{H-NMR}$) stosując DMSO-d₆ jako rozpuszczalnik i heksametylodysiloksan (HMDSO) jako wzorzec wewnętrzny. Posługiwano się przy tym spektrometrem $^1\text{H-NMR}$ BS 587 A 80 MHz (Tesla, Czechosłowacja).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Aby określić, jaką rolę pełni akryloamid w układzie melamina-reaktywny rozpuszczalnik należało przede wszystkim ocenić budowę produktów powstających podczas reakcji czystego akryloamidu z formaldehydem, a następnie — budowę produktów w reakcji roztwarzania akryloamidu w reaktywnym rozpuszczalniku w nieobecności lub w obecności roztwarzanej jednocześnie melaminy. Metodę $^1\text{H-NMR}$ w tych badaniach zastosowaliśmy dlatego, że sygnały odpowiadające za przemiany chemiczne zachodzące w badanych układach są diagnostyczne i pozwalają na jednoznaczne określenie zachowania się akryloamidu w żywicach MAFA.

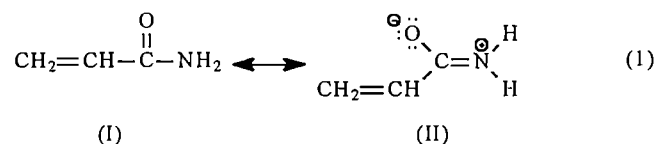
W widmie $^1\text{H-NMR}$ akryloamidu (rys. 1) obserwuje się występowanie następujących sygnałów: przy 5,55



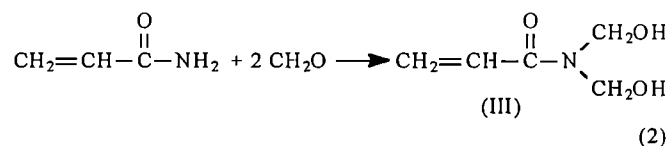
Rys. 1. Widmo $^1\text{H-NMR}$ akryloamidu
Fig. 1. $^1\text{H NMR}$ spectrum of acrylamide

ppm — multipletu pochodzącego od grupy =CH, przy 6,12 ppm — multipletu charakterystycznego dla podstruktury =CH₂, a przy 7,12 ppm oraz 7,55 ppm — singletów związanych z obecnością protonów wchodzących w skład grupy NH₂; sygnał przy 3,4 ppm (występujący również dalej omawianych widmach) pochodzi od zanieczyszczenia.

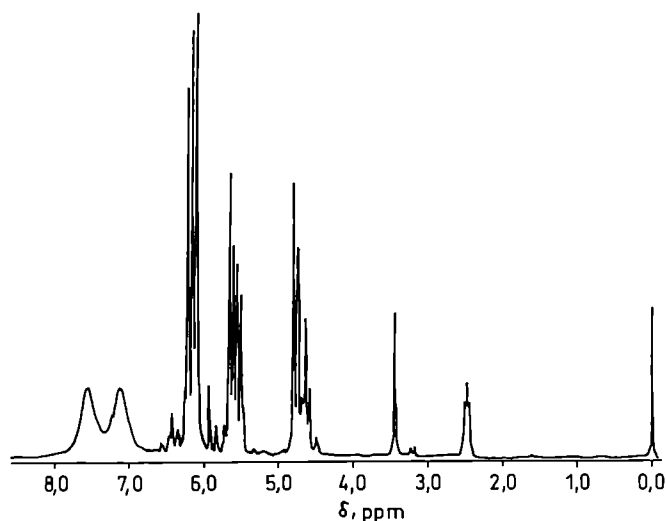
Występowanie sygnałów przy 7,12 i 7,55 ppm świadczy o tym, że w temperaturze pokojowej w środowisku DMSO uprzywilejowana jest struktura akryloamidu przedstawiona wzorem II (równanie 1):



Ogrzewanie (przez 15 minut) akryloamidu z formaldehydem (stosunek molowy substratów = 1 : 1) prowadzi do mieszaniny poreakcyjnej, w której, jak wynika z analizy widma $^1\text{H-NMR}$ (obliczenia na podstawie krzywej integracji), występuje ok. 0,7 mola nieprzereagowanego akryloamidu i 0,3 mola N,N-bis(hydroksymetylo)akryloamidu (III), powstającego w wyniku reakcji akryloamidu z formaldehydem (równanie 2):

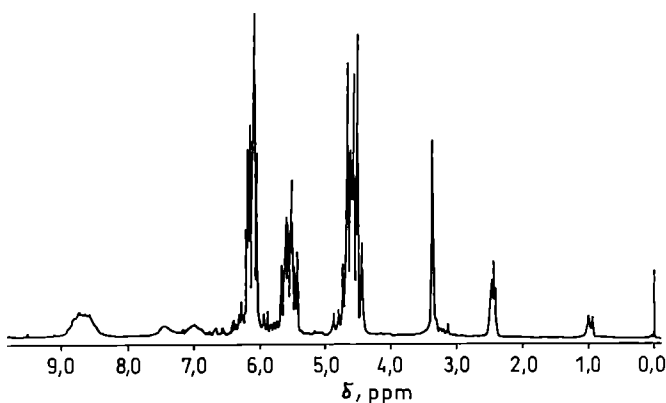


O tworzeniu się tego ostatniego produktu świadczy równomierne zmniejszanie się natężenia sygnałów przy 7,12 ppm i 7,55 ppm (rys. 2). Jednocześnie pojawia się nowy sygnał przy 4,7 ppm, pochodzący od grup metylenowych i hydroksylowych obecnych w podstrukturze



Rys. 2. Widmo $^1\text{H-NMR}$ mieszaniny otrzymanej po reakcji 1 mola akryloamidu z 1 molem formaldehydu (czas reakcji 15 min)

Fig. 2. $^1\text{H NMR}$ spectrum of a reaction mixture of 1 mol acrylamide with 1 mol formaldehyde (reaction time 15 min)



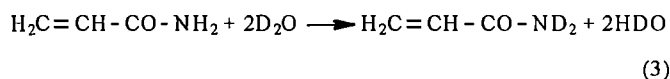
Rys. 3. Widmo $^1\text{H-NMR}$ mieszaniny otrzymanej po reakcji 1 mola akryloamidu z 2 molami formaldehydu (czas reakcji 1 h)

Fig. 3. $^1\text{H NMR}$ spectrum of a reaction mixture of 1 mol acrylamide with 2 mol formaldehyde (reaction time 1 h)

(>N-CH₂OH) (w interpretacji widm wykorzystano wyniki prac [5] i [6].

Ogrzewanie w tej samej temperaturze (105°C) akryloamidu z 2 molami formaldehydu prowadzi do dalszego zwiększania się natężenia sygnału przy 4,7 ppm i zmniejszania przy 7,12 i 7,55 ppm (rys. 3). Warto zauważyć, że w tych warunkach nie następuje pękanie wiązań podwójnych w akryloamidzie i jego polimeryzacja. Poparciem tej tezy jest brak sygnałów pochodzących od protonów w zakresie grup alifatycznych. Dowodem na to, że sygnały przy 7,12 ppm i 7,55 ppm pochodzą od ruchliwych atomów wodoru w grupie -NH₂, a sygnał przy 4,7 ppm nakłada się na sygnał od protonu grupy -OH, jest zmniejszanie się natężenia tych sygnałów po dodaniu do próbki ciężkiej wody.

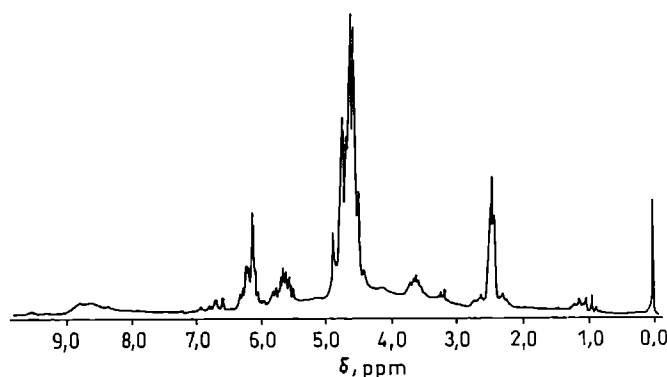
W wyniku dodania ciężkiej wody (D₂O) do akryloamidu następuje wymiana ruchliwych atomów wodoru grupy amidowej w myśl reakcji:



Po tej reakcji cząsteczka akryloamidu nie zawiera już atomów H przy atomie azotu i dlatego w widmie $^1\text{H-NMR}$ obserwuje się jedynie wystąpienie słabych sygnałów przy 7,12 ppm i 7,55 ppm, natomiast pojawia się dodatkowy sygnał rezonansowy przy ok. 3,85–4,00 ppm pochodzący od atomów wodoru w cząsteczce HDO.

Długotrwałe ogrzewanie akryloamidu z formaldehydem (do 13,5 h) powoduje, że w produktach tworzy się coraz więcej grup N-hydroksymetylowych, a także pojawia się sygnał pochodzący od protonów wolnego formaldehydu (przy ok. 8,6 ppm). Sprzyja to także pękaniu wiązań podwójnych i powstawaniu grup alifatycznych, co zostało potwierdzone pojawianiem się sygnałów o niewielkim natężeniu w zakresie ok. 1 ppm.

Wyraźne zmniejszanie się natężenia protonów olefinowych (ok. 6 ppm) obserwuje się dopiero w mieszaninie otrzymanej w wyniku reakcji 1 mola akryloamidu z 6 molami formaldehydu, którą ogrzewano przez ok. 2 h (rys. 4). Jednocześnie wzrasta natężenie sygnału obser-

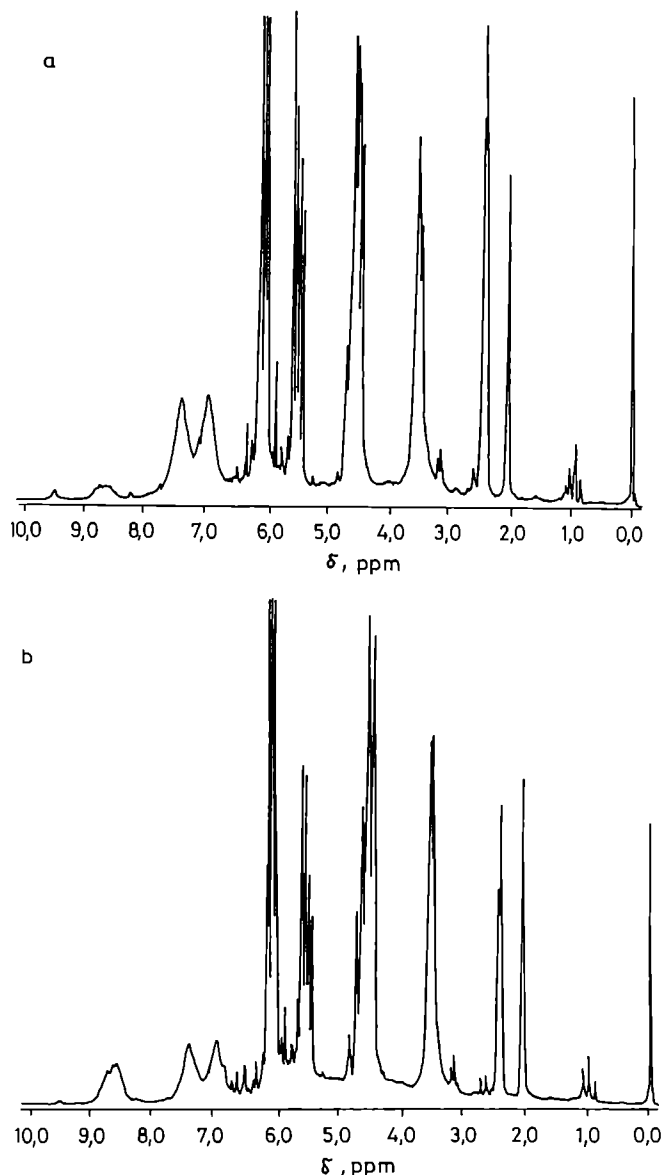


Rys. 4. Widmo $^1\text{H-NMR}$ mieszaniny otrzymanej po reakcji 1 mola akryloamidu z 6 molami formaldehydu (czas reakcji 2 h)

Fig. 4. $^1\text{H NMR}$ spectrum of a reaction mixture of 1 mol acrylamide with 6 mol formaldehyde (reaction time 2 h)

wowanego przy ok. 4,7 ppm, pochodzącego od podstruktur (>N-CH₂OH) i ugrupowań (-CH₂O)_n. Szczegółowe wyjaśnienie tego problemu można znaleźć w pracy [7].

W widmie $^1\text{H-NMR}$ (rys. 5a) roztworu otrzymanego po rozpuszczeniu 2 g akryloamidu w 2 g reaktywnego rozpuszczalnika występują następujące charakterystyczne sygnały pochodzące od reaktywnego rozpuszczalnika: (1) przy ok. 2,1 ppm (-CH₃), (2) przy ok. 3,55 ppm (-CO-CH₂- lub -COCH-) i (3) przy ok. 4,7 ppm

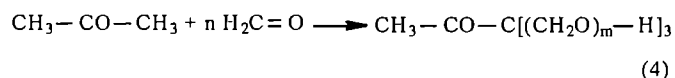


Rys. 5. Widmo $^1\text{H-NMR}$ mieszaniny otrzymanej w wyniku zmieszania reaktywnego rozpuszczalnika oraz akryloamidu; czas ogrzewania w temp. 105°C : a) 30 s; b) 300 s

Fig. 5. $^1\text{H NMR}$ spectrum of a reaction mixture of reactive solvent and acrylamide upon heating times of: (a) 30 s, (b) 300 s at 105°C

($-\text{OCH}_2\text{O}-$). W temperaturze 40°C w reakcji acetonu z formaldehydem bierze udział jedna grupa metylowa acetonu (np. gdy stosunek acetonu do formaldehydu w produkcie wynosi 1 : 10, zawiera on niecały mol przereagowanych grup metylowych, 3 mole grup $-\text{OH}$ i 6 moli grup $-\text{O-CH}_2\text{O}-$).

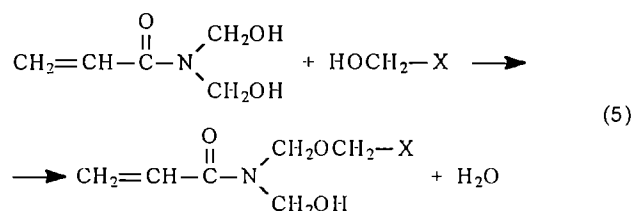
Można to zapisać następująco:



gdzie: $3m = n-3$, n — liczba moli CH_2O przyłączona do 1 mola acetonu.

Oprócz tego obserwuje się sygnały od nieprzereagowanego akryloamidu (5,55 ppm, 6,12 ppm, 7,12 ppm i 7,55 ppm), a także wzrost natężenia sygnału przy ok. 4,7 ppm w stosunku do widm czystego rozpuszczalnika, co świadczy o tym, że część akryloamidu reaguje w tych warunkach z formaldehydem tworząc N,N -bis(hydroksymetylowe) pochodne tego związku. Dłuższe ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej (300 s) powoduje dalsze tworzenie się pochodnych hydroksymetylowych (rys. 5b). W tych warunkach nie zachodzi polimeryzacja akryloamidu. Sygnały występujące przy ok. 1 ppm pochodzą od niewielkich ilości trietyloaminy stosowanej jako katalizator otrzymywaniu reaktywnego rozpuszczalnika.

Można zatem uważać, że w trakcie roztwarzania akryloamidu używanego jako modyfikator w układzie melamina-reaktywny rozpuszczalnik, nie zachodzi jego samorzutna polimeryzacja. Akryloamid może więc wbudowywać się w strukturę reaktywnego rozpuszczalnika lub hydroksymetylowej pochodnej melaminy (tworzącej się podczas jej roztwarzania w tym rozpuszczalniku) tylko wskutek reakcji jego N -hydroksymetylowych pochodnych z grupami hydroksymetylowymi rozpuszczalnika lub melaminy (równanie 5):



gdzie X — reszta melaminy lub reaktywnego rozpuszczalnika.

O braku samorzutnej polimeryzacji akryloamidu, roztwarzanego w układzie melamina-reaktywny rozpuszczalnik, świadczy także wspomniana już obecność sygnałów protonów przy 5,55 ppm i 6,12 ppm, charakterystycznych dla wiązań podwójnych (rys. 5).

PODSUMOWANIE

W warunkach roztwarzania melaminy (temp. 105°C , czas ok. 3 min) w reaktywnym rozpuszczalniku, otrzymanym w reakcji 1 mola acetonu z 10 molami formaldehydu, wprowadzany akryloamid stanowi w dużym stopniu modyfikator fizyczny. Obserwuje się tylko niewielki udział reakcji powstawania N,N -bis(hydroksymetylowych) pochodnych tego amidu, które wbudowują się w strukturę reaktywnego rozpuszczalnika i melaminy w wyniku wzajemnej kondensacji ich grup funkcyjnych; udział modyfikacji chemicznej jest więc nieznaczny. W warunkach roztwarzania nie następuje sieciowanie układu z wykorzystaniem wiązań podwójnych akryloamidu, natomiast proces sieciowania można przeprowadzić dopiero po wprowadzeniu inicjato-

ra rodnikowego (nadtlenku wodoru) do układu zawierającego akryloamid i roztwarzaną melaminę [1].

Praca częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu 3 T09B 068 17.

LITERATURA

1. Dębska B., Malinowska E.: *Polimery* 1999, **44**, 608.
2. Hippe Z. S.: *Computers & Chemistry* 1998, **22**, nr 1, 133.
3. Dębska B., Wianowska E.: *Polimery* 2000, **45**, 228.
4. Wirpsza Z., Malinowska E., Leśniewska R.: Raport z pracy badawczej nr 1193/04/Z "Opracowanie technologii wytwarzania kleju melaminowego do drewna w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej", Politechnika Radomska 1996.
5. Duliban B., Galina H., Lubczak J.: *Appl. Spectrosc.* 1996, **50**, nr 4, 528.
6. Kucharski M., Lubczak J., Rokaszewski E.: *Chemia stos.* 1983, nr 1—2, 65.
7. Wirpsza Z., Kucharski M., Lubczak J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 1039.

Otrzymano 28 III 1999 r.

Następny, podwójny zeszyt naszego czasopisma, nr 7—8/2000, będzie poświęcony tematyce polimerowej na Zjeździe PTChem „Rzeszów '99”. Znajdą się w nim następujące artykuły:

- Sieci polimerowe: podstawy powstawania, struktura i właściwości (*wersja angielska*)
- Kinetyka i mechanizm polimeryzacji ϵ -kapolaktonu inicjowanej oktaniem cyny(II)
- Anionowa kopolimeryzacja oksiranów z cyklicznymi bezwodnikami katalizowana przez SO_2
- Modelowanie kinetyki fotopolimeryzacji liniowej i sieciującej. Część I. (*wersja angielska*)
- Modelowanie homopolimeryzacji stopniowej — jak udział cykli zależy od definicji modelu
- Modelowanie kinetyki polimeryzacji dimetakrylanów. Stałe kinetyczne a mechanizm terminacji
- Metoda próbkowania entropowego Monte Carlo w zastosowaniu do układów polimerowych
- Teoria zarodkowania krystalizacji polimerów. Cz. I. Modyfikacje klasycznej teorii zarodkowania
- Modelowe cienkie warstwy o kontrolowanym składzie i grubości
- Próba modelowania wybranych właściwości elastomerów multiblokowych na podstawie badań ultradźwiękowych
- Tiksotropowe, nienasycone żywice poliestrowe o przedłużonej trwałości z zastosowaniem modyfikowanych smektytów
- Rozrywanie łańcuchów polietylenu w warunkach fotoinicjowanego sieciowania polimeru (*Komunikat szybkiego druku — wersja angielska*)
- Test starzenia atmosferycznego kompozytów polipropylenu (*Komunikat szybkiego druku — wersja angielska*)