

УДК 678.652.737.21

DOI 10.18101/2306-2363-2020-2-17-21

## МОДИФИКАЦИЯ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ АРОМАТИЧЕСКИМИ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

### © Могнонов Д. М.

доктор химических наук, профессор,  
Байкальский институт природопользования СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
dmog@binm.ru

### © Аюрова О. Ж.

кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
Байкальский институт природопользования СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
chem88@mail.ru

### © Хахинов В. В.

доктор химических наук, профессор,  
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
khakhinov@mail.ru

Модификацию меламинаформальдегидной смолы, используемой в производстве электроизоляционных лаков и эмалей, выполняли путем обработки ее ароматическим полибензимидазолом в присутствии катализаторов кислотного типа. Присутствие в структурированном полимере наряду с циануровым кольцом ароматических и гетероциклических фрагментов придает ему высокую термостойкость, повышенные деформационно-прочностные и электрические показатели. Модифицированные смолы могут быть использованы в качестве электроизоляционных материалов, связующих стеклопластиков и слюдопластов для фазовой изоляции асинхронных электродвигателей.

**Ключевые слова:** меламинаформальдегидная смола; ароматические полибензимидазолы; полигетероарилены; модификация; механические свойства; электрофизические свойства; пленки.

**Для цитирования:** Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Хахинов В. В. Модификация меламинаформальдегидных смол ароматическими полибензимидазолами // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2020. Вып. 2. С. 17–21.

К числу гетероцепных полимеров, в основных цепях которых содержатся только атомы углерода и азота, относятся продукты взаимодействия триамида циануровой кислоты (меламина) с формальдегидом в присутствии щелочных и кислотных катализаторов, получившие название меламинаформальдегидные смолы. При этом происходит гидроксиметилирование меламина по аминогруппам и конденсация образующихся при этом метилольных производных, завер-

шающиеся образованием неплавких и нерастворимых термореактивных олигомеров разветвленной структуры (сетчатые полимеры) [1-3].

Для получения растворимых в органических растворителях и водоразбавляемых смол, способных совмещаться с различными пластификаторами и другими олигомерами и полимерами, осуществляют модификацию меламинаформальдегидных смол спиртами (чаще бутиловым) с глифталями и/или жирными кислотами растительных масел [4, 5]. Полученные материалы отличает повышенная эластичность, адгезия, твердость, но одновременно уменьшается термическая стабильность, электрическая прочность, влагостойкость. С этих позиций модификация меламинаформальдегидных смол полигетероариленами путем объемного взаимодействия макромолекул позволит включить в структурированный полимер резонансно-стабилизированные ароматические и гетероциклические фрагменты и придаст полимерной композиции высокую термостойкость, повысит деформационно-прочностные и электрофизические показатели.

В настоящей работе предложена модификация меламинаформальдегидной смолы ароматическими полибензимидазолами.

#### **Экспериментальная часть**

Меламинаформальдегидная смола (МФВ) (ГОСТ 9359-80), для производства электротехнических изделий, частично модифицирована бутанолом. Использовали промышленный образец.

Бутанол (ГОСТ 5208-2013) использовали без дополнительной очистки.

Пиридин солянокислый (ГОСТ 13647-78), получен по известной методике [6].

Поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-добензимидазолксид (ПБИ) получен конденсацией 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида и м-фенилендиамина по методике [7-9].

Модификация МФВ: к 100 г 35%-ного раствора МФВ в бутаноле при тщательном перемешивании добавляли 3,0 г сернокислого пиридина, раствор нагревали до 120°C. Добавляли 30 г 10-15%-ного раствора ПБИ в бутаноле, предварительно нагретого до 100-120°C. При перемешивании нагревали раствор до 160°C, после 20-30 мин гомогенный раствор выливали на стеклянную пластину и сушили в термощкафу при 120-150°C в течение 1-2 ч.

Механические и электрофизические свойства полученных пленок приведены в таблице.

Механические показатели модифицированных пленок МФВ определяли на универсальной машине Instron 3367 (США) при скорости движения траверсов 10 мм/мин в соответствии с ГОСТ 14236-81.

Электрическую прочность (мВ/м) определяли при переменном (частота 50 Гц) и постоянном напряжении (ГОСТ 6433.3-71).

Тангенс угла диэлектрических потерь измеряли при помощи моста переменного тока Р-589 при 10<sup>3</sup> Гц (ГОСТ 22372-77).

Удельное объемное электрическое сопротивление (Ом·м) измеряли при помощи моста переменного тока Р-589 (ГОСТ 6433.2-71).

Дугостойкость при 10 мА, с (ГОСТ 10345.2-78).

#### **Результаты и обсуждение**

Модификацию частично этерифицированной бутанолом МФВ выполняли путем ее обработки модифицирующим агентом, в качестве которого использовали

ПБИ в присутствии катализатора кислотного типа. Реакция может быть представлена следующей схемой (рис.).

Растворы МФВ и ПБИ смешивали в бутаноле и нагревали при 120-140°C в течение 1 ч. В качестве катализатора использовали солянокислый пиридин (возможна йодистоводородная кислота).

В таблице приведены сравнительные физико-механические и электрофизические показатели пленок немодифицированной водорастворимой меламиноформальдегидной смолы МФВ, меламиноформальдегидной смолы, модифицированной меламино-глифталевой смолой МЛ-92 (ГОСТ 15865-70), и меламиноформальдегидной смолы, модифицированной ПБИ.

Из приведенных данных видно, что прочностные показатели пленочных материалов на основе МФВ, модифицированных ПБИ, возрастают в 1,6-1,8 раз, а величина относительного удлинения при разрыве, т.е. эластичность, возрастает в сравнении с МФВ в 40-100 раз, а в сравнении с МФВ, модифицированной глифталевой смолой, в 2 раза. Электрическая прочность увеличивается в 1,5-2,0 раза. Значительно улучшаются также и другие электрофизические показатели: дугостойкость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное объемное электрическое сопротивление ( $\rho_v$ ).

Пленки МФВ, модифицированной ПБИ, не изменяют своих свойств после экспозиции их в течение 10 суток в трансформаторном масле, автоле N10, автомобильном бензине АИ-92, углеводородах (ксилол, толуол), 10%-ном растворе NaOH.

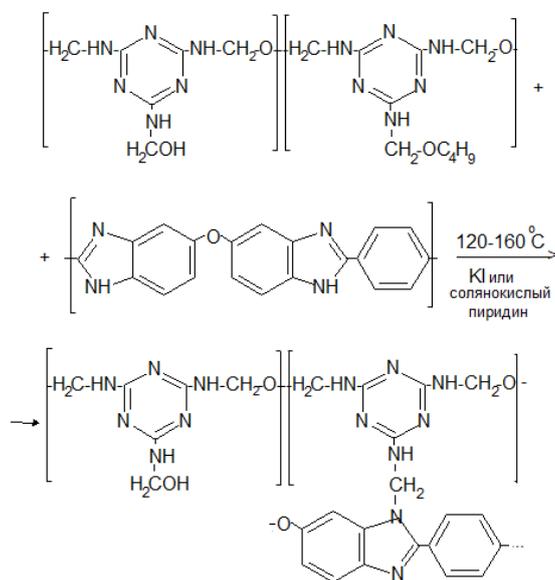


Рис. Схема модификации МФВ

Пленочные материалы на основе МФВ, модифицированные ПБИ, выдерживают испытания по классу нагревостойкости (155°C в течение 20 тысяч ч), превосходя пленки МФВ, модифицированных лаком марки МЛ-92 (класс нагревостойкости В при 130°C, 20 тысяч ч).

Предлагаемые материалы показывают большую надежность при термостарении  $-60\div+150^{\circ}\text{C}$  во влажной среде в сравнении с материалами, применяемыми для пропитки обмоток асинхронных двигателей эмаль-лаком МЛ-92.

Модифицированные ароматическими ПБИ меламиноформальдегидные смолы могут быть использованы в качестве электроизоляционных материалов — пропиточных составов, эмаль-лаков, пленок, связующих стеклопластиков и слюдопластов для фазовой изоляции асинхронных электродвигателей.

Таблица

Показатели пленочных материалов на основе МФВ и модифицированных МФВ

N	Свойства пленочных материалов	Показатели пленочных материалов		
		МФВ	МФВ + МЛ-92	МФВ + ПБИ
1	Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	40-56	40-50	70-90
2	Относительное удлинение при разрыве, %	0,5	2,0-5,0	6,0-10,0
3	Электрическая прочность, мВ/м	90-100	50-70	130-140
4	Тангенс угла диэлектрических потерь, при $10^3$ Гц	0,09	0,16	0,0045-0,008
5	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$10^{10}$ - $10^{12}$	$10^{13}$	$10^{14}$
6	Дугостойкость, при 10 мА, с	100-145	70-80	140-160

Расход модифицирующих азотсодержащих полигетероариленов (ароматических полибензимидазолов) для модификации меламиноформальдегидных смол очень мал и составляет 5-12 % мас., что тем не менее, позволяет значительно увеличивать термические, деформационно-прочностные и электрофизические показатели этих смол.

Таким образом, модифицированные ароматическими полибензимидазолами МФВ смолы могут быть использованы в качестве термостойких и механопрочных материалов для широкого спектра материалов, эмаль-лаков, пленок, связующих стеклопластиков.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН.*

#### Литература

1. Каменев Е. И., Мясников Г. Д., Платонов М. П. Применение пластических масс: Справочник. — Л.: Химия, 1983. — 448 с.
2. Виртия З., Бжезинский Я. Аминопласты / пер. с польского. — М.: Наука, 1973. — 312 с.
3. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. 2 изд. — М.: Наука, 1976. — 421 с.
4. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. — М.: Наука, 1981. — 241 с.
5. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе / под ред. Ф. А. Шутова. — М.: Химия, 1983. — 280 с.

*Д. М. Могнонов, О. Ж. Аюрова, В. В. Хахинов.* Модификация меламиноформальдегидных смол ароматическими полибензимидазолами

---

6. Pyridine and its derivatives. Supplement / Erwin Klingsberg, editor. New York: Interscience Publishers, 1960-1985. — P. 267-287

7. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры / под ред. А.Н. Праведникова. — М.: Химия, 1974. — 419 с.

8. Никитеев В. В., Могнонов Д. М., Дорошенко Ю. Е., Хахинов В. В. Новые ненасыщенные полиамидобензимидазолы // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1998. — Т. 40, № 2. — С. 241-246.

9. Григорьева М. Н., Могнонов Д. М., Тоневецкий Ю. В., Стельмах С. А., Очиров О. С. Ароматические полибензимидазолы на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бис-(арилен)гидроксамовых кислот // Высокомолек. соединения. Сер. Б. — 2018. — Т. 60, № 1. С. — 12-15.

#### MODIFICATION OF MELAMINE-FORMALDEHYDE RESINS WITH AROMATIC POLYBENZIMIDAZOLES

*Mogonov D. M.*

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Baikal Institute of Nature Management SB RAS  
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi str., 6  
Banzarov Buryat State University  
670000, Ulan-Ude, st. Smolina, 24  
dmog@binm.ru

*Ayurova O. Zh.*

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,  
Baikal Institute of Nature Management SB RAS  
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi str., 6  
Banzarov Buryat State University  
670000, Ulan-Ude, st. Smolina, 24a  
chem88@mail.ru

*Khakhinov V. V.*

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Banzarov Buryat State University  
670000, Ulan-Ude, st. Smolina, 24a  
khakhinov@mail.ru

Modification of melamine-formaldehyde resin used in the production of electrical insulating lacquers and enamels was performed by treating it with aromatic polybenzimidazole in the presence of acid-type catalysts. The presence of aromatic and heterocyclic fragments in the structured polymer along with the cyanuric ring gives it high temperature resistance, increased deformation-strength and electrical parameters. Modified resins can be used as electrical insulation materials, binders of fiberglass and mica plastics for phase isolation of asynchronous electric motors.

*Keywords:* melamine formaldehyde resin; aromatic polybenzimidazoles; polyheteroarylenes; modification; mechanical properties; electrophysical properties; films.

Статья поступила в редакцию 19.09.2020; принята к публикации 30.10.2020.