

УДК 667–12

Д.Т.Кадиров<sup>1</sup>, М.Ж.Ахмеджанов<sup>1</sup>, А.И.Мантель<sup>2</sup>,  
А.А.Алдонгаров<sup>2</sup>, И.С.Иргибаева<sup>2</sup>, Н.Н.Барашков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева;

<sup>2</sup>ТОО «Центр исследования люминесцентных материалов», Астана;

<sup>3</sup>Microtracers Inc., San Francisco, CA, USA

(E-mail: maksat\_09@mail.ru)

### **Технология получения флуоресцентных пигментов на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол**

В статье представлена технология получения флуоресцентных пигментов на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, а также методика поглощения выделяющегося во время реакции токсичного формальдегида. Исследовано содержание свободного формальдегида в полученных пигментах и возможность его уменьшения с использованием термического и химического методов. Найдено, что содержание свободного формальдегида после химической обработки составляет 0,030–0,034 %, что на порядок меньше допустимого количества установленного межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88. Отмечено, что химическая обработка не оказывает существенного ухудшения флуоресцентных свойств пигментов.

*Ключевые слова:* реакционная емкость, поликонденсация, поглотительная система, свободный формальдегид, флуоресцентные свойства, очистка.

#### *Введение*

Полимерные смолы являются важной составляющей не только в списке композиционных материалов, но и основой для изготовления значительной части продуктов лакокрасочной индустрии. Получение пигментов на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол — одно из перспективных применений смол в качестве колорантов в производстве красок и покрытий [1, 2]. Пигменты на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, благодаря высокой хрупкости, поддаются сверхтонкому измельчению, что положительно сказывается на их способности диспергировать в эмульсиях на водной и масляной основах [3–5]. Одна из главных проблем химического производства на сегодня — это уменьшение токсичности получаемых продуктов, синтеза и их соответствие международным экологическим стандартам. Токсичность amino-формальдегидных смол обусловлена формальдегидом, который постоянно выделяется из их массы в атмосферу во время их хранения и эксплуатации. Величина эмиссии формальдегида из смол напрямую связана с его содержанием в смолах в несвязанном состоянии — концентрация свободного формальдегида [6]. Допустимые значения содержания свободного формальдегида в смолах регламентируются Межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88. Работа над уменьшением свободного формальдегида в смолах и готовой продукции ведется постоянно. Многие европейские производители мебели сейчас даже отказываются от использования amino-формальдегидных смол в производстве и заменяют их на более дорогие экологически чистые композиции, однако это способствует сильному удорожанию готовой продукции. Получение amino-формальдегидных смол с максимально сниженным содержанием свободного формальдегида смогло бы решить важную проблему — снижение вредного воздействия на окружающую среду и здоровье потребителя без существенного возрастания цены на конечный продукт.

Целью данной работы является разработка экологически чистой технологии получения пигментов на основе меламина-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, а также контроль и уменьшение содержания свободного формальдегида в конечном продукте.

#### Экспериментальная часть

**Реактивы.** *n*-Толуолсульфамид (ТУ 6–09–3995–76),  $T_{пл} = 137\text{ }^{\circ}\text{C}$ , содержание основного вещества не менее 98,2 %. Меламин (GB/T9567–1997), содержание основного вещества не менее 99,9 %. Параформ (ТУ 6–09–141–03–89), содержание вещества не менее 93–98 %. Родамин 6Ж (номер CAS: 989–38–8), содержание вещества не менее 95 %. Родамин Б (номер CAS: 81–88–9), содержание вещества — не менее 95 %. Кумарин 7 (номер CAS: 27425–55–4), содержание вещества не менее 95 %.

**Оборудование.** Реактор Kiloclave type 3E/2 lt., 0.5 bar производства фирмы BüchiGlasUster. Реактивная мельница Jet Pulverizer, работающая при максимальном рабочем давлении 900 кПа, изготовлена по индивидуальному заказу. Спектрофотометр — Analytikjena Specord 250.

#### Технология получения пигментов

Процесс получения пигментов проводился в реакторе Kiloclave, схема которого показана на рисунке 1.

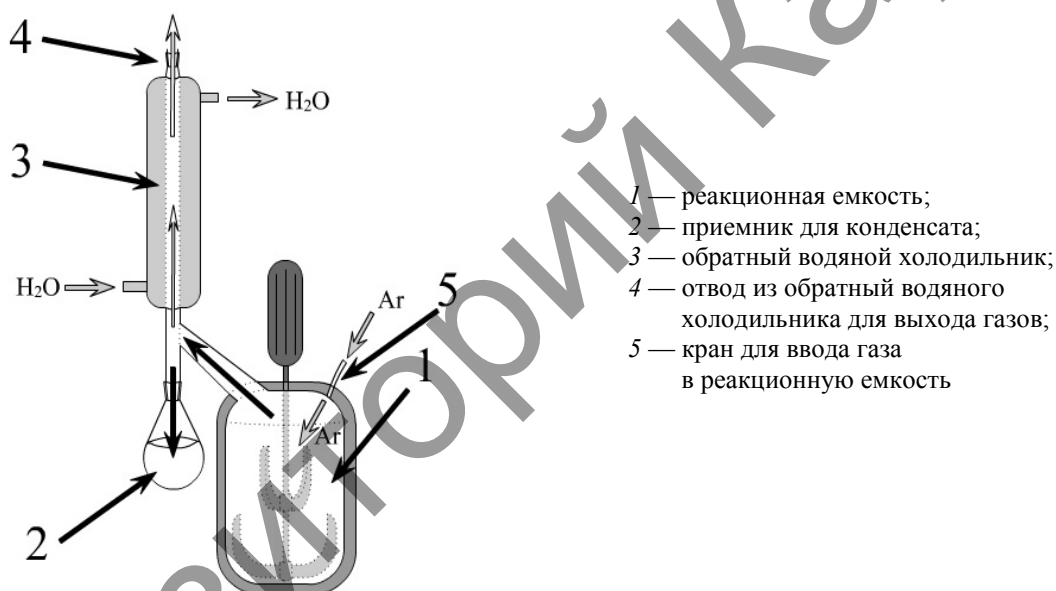


Рисунок 1. Общая схема реактора

В реакционную емкость (1) (рис. 1) помещали реакционную смесь, состав которой показан в таблице 1, и начинали ее перемешивание на скорости 300 об/мин. Включали нагревание реакционной смеси, устанавливая температуру от 150 до 175 °С. Температура реакционной смеси достигала заданного значения в течение 15–25 мин.

Т а б л и ц а 1

Состав реакционных смесей для получения флуоресцентных пигментов

Пигмент	Масса исходного реагента, г					
	ТСА	меламин	параформ	родамин 6Ж	родамин Б	кумарин 7
Малиновый Б1	374,0	96,1	129,9	5,6	5,9	–
Желтый А2	406,6	104,2	141,2	–	–	14,5
Желтый А4	406,6	104,2	141,2	–	–	13,7
Малиновый М2 (розовый)	387,4	88	125,8	0,6	5,8	0,6
Красный К3	406,6	104,2	141,2	10,3	–	–

Через 5–10 мин с момента установления заданной температуры ( $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) через кран (5) начинали пропускать инертный газ (аргон) с такой скоростью, чтобы давление в реакторе не превышало

1,5 бар. Возможно использование в этих целях также сжатого азота или воздуха, которые также являются инертными в условиях данной реакции.

Током инертного газа из реакционного сосуда в обратный водяной холодильник (3) удалялись побочные продукты — пары воды вместе с выделяющимся газообразным формальдегидом.

Охлажденные в обратном водяном холодильнике (3) пары воды конденсировались в жидкую воду и стекали в приемник (2), попутно растворяя в себе часть газообразного формальдегида. Таким образом, в приемнике (2) собирается водный раствор формальдегида — формалин.

Часть газообразного формальдегида, не успевшая раствориться в конденсированной воде, уносилась с током инертного газа из обратного водяного холодильника через отвод (4).

Вязкость реакционной смеси со временем возрастала, что затрудняло ее перемешивание на большой скорости, ввиду чего скорость перемешивания постепенно уменьшали до 10 об/мин. О необходимости понижения скорости и о том, насколько сильно ее нужно снижать, судили по прокручиванию вала мешалки при нарастании вязкости смолы.

Об окончании процесса получения судили по прекращению выделения воды в приемник (2), а также по самопроизвольной остановке мешалки. Весь процесс занимал 45–55 мин.

После отключения перемешивания смесь оставляли на 5–10 мин при нагревании, при продолжающейся подаче аргона для удаления остатков формальдегида из реакционной емкости. После чего подачу газа останавливали, открывали реакционную емкость и сливали полученный пигмент в виде вязкого расплава.

Остывая до комнатной температуры, расплав становился хрупким. После этого его подвергали дроблению на режущей дробилке, затем на реактивной мельнице Jet Pulverizer, до частиц размером не более 4–4,5 микрон.

#### *Методика поглощения формальдегида, выделяющегося во время реакции*

Метод основан на высокой растворимости формальдегида в воде. Выделявшийся в процессе производства газообразный формальдегид частично растворялся в конденсированной воде внутри обратного водяного холодильника, которая стекала в приемник (2) (рис. 1). Определенная часть формальдегида не успевала раствориться в конденсированной воде и уносилась с током аргона из обратного водяного холодильника через отвод (4) (рис. 1).

Из отвода (4) ток аргона с формальдегидом направлялся в поглотительную систему, состоящую из трех поочередно соединенных поглотителей с водой. Поглотительная система показана на рисунке 2.

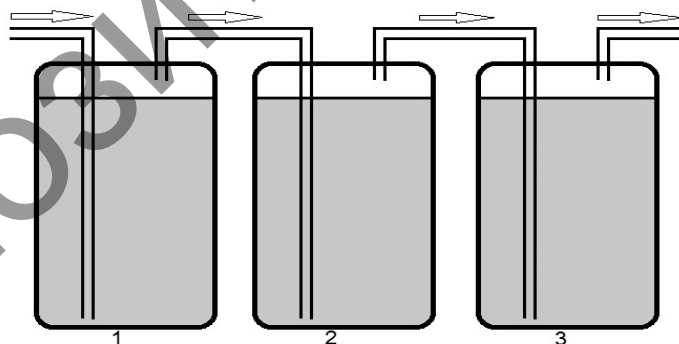


Рисунок 2. Поглотительная система для выделяющегося формальдегида

Объем каждого из поглотителей составлял 5 л. Ток инертного газа, содержащего формальдегид, выходя из отвода обратного водяного холодильника (4) (рис. 1), попадал на дно первого поглотителя (рис. 2). Поднимаясь со дна через объем воды, формальдегид, содержащийся в токе газа, постепенно растворялся. Выходя из первого поглотителя, ток газа попадал последовательно во второй и третий поглотители, где происходил аналогичный процесс, что и в первом.

Анализ количества формальдегида, растворенного в воде, в приемнике (2) (рис. 1), а также в поглотительных сосудах (рис. 2) проводили в соответствии с требованиями ГОСТа 1625–89. Технический формалин. Результаты испытаний по улавливанию формальдегида показаны в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Количество формальдегида, выделяемого во время реакции**

№	Температура проведения синтеза, °С	Масса формальдегида, г				
		Колба-приемник конденсата	Система сбора формальдегида (рис. 1)			Общее количество
			приемник 1	приемник 2	приемник 3	
1	150	5,0300	0,0691	0,0031	–	5,1022
2	150	5,1020	0,0812	0,0025	–	5,1857
3	155	4,8850	0,0693	0,0019	–	4,9512
4	160	4,1300	0,0608	0,0042	–	4,1950
5	160	4,3680	0,0652	0,0024	–	4,4356
6	165	3,9080	0,0624	0,0046	–	3,9750
7	165	4,1270	0,0591	0,0032	–	4,1893
8	170	4,0770	0,0622	0,0026	–	4,1418
9	170	4,2760	0,0620	0,0033	–	4,3413
10	170	4,1030	0,0663	0,0019	–	4,1712

Из полученных результатов можно сделать вывод, что количество выделяющегося во время реакции формальдегида минимально при температуре реакции от 160 до 170 °С.

Общее количество невступившего в реакцию формальдегида в этом диапазоне температур составляет 3,9750–4,4350 г, среднее значение равно 4,2084 г.

Количество формальдегида, поступающего в систему сбора (рис. 2) за один синтез, составляет менее 0,07 г. Анализы показывают, что в третьем поглотителе формальдегид отсутствует, что говорит о полном поглощении выделяемого формальдегида в системе из двух поглотителей.

Количество формальдегида, поступившего в колбу-приемник в растворенном виде в воде, образованной при поликонденсации, на два порядка больше, чем в поглотителях. Его максимальная массовая доля составила 7,3 %. Максимальная насыщаемость воды в приемнике формальдегидом была оценена по результатам серии экспериментов и составила 14,1 % по массе. Растворы данной концентрации после насыщения формальдегидом в виде параформа использовались в получении аминокормальдегидных жидких клеевых композиций и бутилированных аминокормальдегидных смол.

*Методы уменьшения содержания свободного формальдегида  
в полученных пигментах*

Содержание свободного формальдегида в пигментах определялось на основе ГОСТа 14231–88. Карбамидоформальдегидные смолы. Массовая доля свободного формальдегида в некоторых пигментах показана в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

**Массовая доля свободного формальдегида в пигментах**

№	Пигмент	Массовая доля свободного формальдегида, %
1	Желтый А2	0,32
2	Желтый А4	0,24
3	Малиновый Б1	0,26
4	Красный К3	0,21
5	Малиновый М2	0,29

Допустимая массовая доля свободного формальдегида, установленная Межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88, составляет 0,25–0,90 %. Как видно из таблицы 4, массовая доля свободного формальдегида в пигментах находится в пределах 0,21–0,44 %. Найденное количество не превышает предельно допустимого.

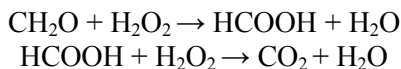
С целью улучшения потребительских свойств пигментов в отношении снижения вредного воздействия на здоровье человека предпринята попытка дальнейшего снижения содержания свободного формальдегида в полученных пигментах. Ниже приведены описания двух основных методов — термического и химического.

*Термический метод снижения содержания свободного формальдегида*

Продукт помещают в сушильный шкаф и прокаливают в течение 45–75 мин при температуре 170–175 °С, затем продукт остужают до комнатной температуры. Остывший продукт мелют на режущей мельнице, а затем на реактивной мельнице (JetMill), после чего проводят измерение массовой доли свободного формальдегида.

*Химический метод снижения содержания свободного формальдегида*

В основе метода лежит реакция взаимодействия формальдегида с перекисью водорода:



100 г пигмента помещают в круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, и заливают дистиллированную воду на 2/3 объема колбы. В полученную смесь прибавляют 2–10 мл 35 %-го раствора перекиси водорода и 0,1–1 г хлорида железа (III) (FeCl<sub>3</sub>). Полученную смесь выдерживают с обратным холодильником при 60 °С и интенсивном перемешивании в течение 2 ч, затем смесь фильтруют и сушат полученный порошок при температуре 110 °С.

Полученный сухой порошок повторно измельчают сначала на режущей мельнице, а затем на воздушно-реактивной мельнице, в результате чего получают порошок термореактивного флуоресцирующего меламино-сульфонамидо-формальдегидного пигмента с размером частиц от 2 до 18 мкм.

В таблице 4 показаны результаты определений массовой доли свободного формальдегида после обработки раствором перекисью водорода.

Т а б л и ц а 4

**Массовая доля свободного формальдегида до, после прокаливании  
и после обработки перекисью водорода**

№	Пигмент	Массовая доля свободного формальдегида, %		
		До прокаливании	После прокаливании	После обработки перекисью водорода
1	Желтый А2	0,32	0,26	0,030
2	Желтый А4	0,24	0,19	0,031
3	Малиновый Б1	0,26	0,21	0,032
4	Красный К3	0,21	0,18	0,033
5	Малиновый М2	0,29	0,24	0,034

Результаты проведенных испытаний показывают, что содержание свободного формальдегида в продукте понижается примерно в 10 раз после обработки раствором перекиси водорода. Полученные значения (0,030–0,034 %, табл. 4) на порядок меньше значений указанных в Межгосударственном стандарте ГОСТ 14231–88. Данный показатель делает продукт весьма привлекательным, как более безопасный для здоровья.

Обработка флуоресцентных пигментов раствором перекиси водорода может привести к их потускнению вследствие возможного вымывания флуоресцентных красителей из массы пигмента.

Чтобы оценить количество вымываемого красителя из массы пигмента, было проведено сравнение спектров поглощения растворов желтого пигмента А2 в ДМФА до и после обработки. Оба раствора готовились в одной концентрации. Полученные спектры поглощения показаны на рисунке 3.

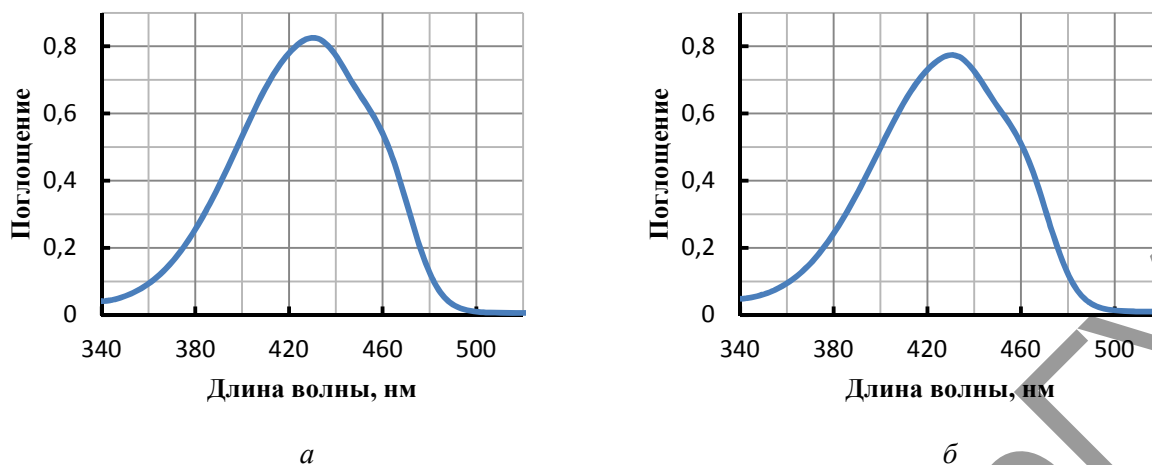


Рисунок 3. Спектр поглощения желтого пигмента А2 до обработки раствором перекиси водорода (а) и после обработки раствором перекиси водорода (б)

Как видно из рисунка 3, изменение интенсивности поглощения красителя в пигменте невелико (не превышает 7 %), что мало сказывается на его флуоресцентных качествах.

#### Заключение

В результате проведенных исследований была разработана технология получения флуоресцентных меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, характеризующаяся минимально возможными выбросами формальдегида в атмосферу и позволяющая получить пигменты с содержанием свободного формальдегида в десятки раз ниже норм, регламентированных Межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88.

#### Список литературы

- 1 Widmer G. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. — New York: Interscience, 1965. — Vol. 2.
- 2 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. Amino Resins // Applied Polymer Science. — 2nd ed. / Eds. R.W.Tess, G.W.Poehlein. — Washington: D.C., ACS Symposium Series, 1985. — Vol. 285. — P. 1101–1115.
- 3 Идрисов А.Н., Мантель А.И., Иргибаетова И.С. Разработка методики получения смол на основе меламина, толуолсульфонамида и параформальдегида // Наука и образование в Центральном Казахстане: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2013. — С. 116–119.
- 4 Патент 2013/0564.1 РК. Получение мелкоизмельченных окрашенных amino-формальдегидных смол с размером частиц менее 1 микрон // Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н., Иргибаетова И.С., Мантель А.И.
- 5 Патент 2014/0560.1 РК. Получение мелкоизмельченных флуоресцентных пигментов на основе меламиносульфонамид-формальдегидных смол // Иргибаетова И.С., Барашков Н.Н., Алдонгаров А.А., Мантель А.И., Ахмеджанов М.Ж.
- 6 Fischer M.H. The Toxic Effect of Formaldehyde and Formalin // The Journal of Experimental Medicine. — 1995. — Vol. 6, No. 4. — P. 487–518.

Д.Т.Кадиров, М.Ж.Ахмеджанов, А.И.Мантель,  
А.А.Алдонгаров, И.С.Иргибаетова, Н.Н.Барашков

### Меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырларда негізделген флуоресценттік пигменттерді алу технологиясы

Мақалада меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырларда негізделген флуоресценттік пигменттерді алу технологиясы, сонымен бірге әсерестік барысында бөлінетін улағыштық формальдегидті сіңіру әдістемесі берілген. Алынған пигменттерде еркін формальдегидтің үлесі мен оны термикалық және химиялық әдістемелерін қолданып азайту мүмкіншілігі зерттелген. Химиялық өндеуден кейін еркін формальдегидтің үлесі 0,030–0,034 % тең екендігі анықталған, ол МЕМСТ 14231–88 халықаралық қалыппен тағайындалған шектеуден он есе кем. Химиялық өндеудің пигменттердің флуоресценттік сапасына аса кері әсері жоқ екендігі дәлелденген.

D.T.Kadirov, M.Zh.Akhmedzhanov, A.I.Manel,  
A.A.Aldongarov, I.S.Irgibayeva, N.N.Barashkov

### **Preparation technology of fluorescent pigments based on melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins**

In article represented preparation technology of fluorescent pigments based on melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins, as well as absorption procedure of toxic formaldehyde emission during the reaction. Investigated free formaldehyde content in obtained pigments, and possibility of its reduction using thermic and chemical methods. It found that, free formaldehyde content after chemical treatment is equal to 0,030–0,034 %, which is ten times less than permissible amount established by interstate standard GOST 14231–88. It found that, chemical treatment does not significantly adversely affect fluorescent properties of pigments.

#### References

- 1 Widmer G. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Interscience, 1965, 2.
- 2 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. *Applied Polymer Science*, 2nd ed., Tess R.W. and Poehlein G.W. Eds., Washington: D.C., ACS Symposium Series, 1985, 285, p. 1101–1115.
- 3 Idrissov A.N., Mantel A.I., Irgibayeva I.S. *Science and education in Central Kazakhstan*, Proc. of the International scientific and practical conf., Karaganda, 2013, p. 116–119.
- 4 Pat. 2013/0564.1 RK. *Preparation of finely-divided colored amino-formaldehyde resins, having a particle size less than 1 micrometer*, Aldongarov A.A., Barashkov N.N., Irgibayeva I.S., Mantel A.I.
- 5 Pat. 2014/0560.1 RK. *Preparation of fine fluorescent pigments based on melamine-sulfonamide-formaldehyde resins*, Irgibayeva I.S., Barashkov N.N., Aldongarov A.A., Mantel A.I., Akhmedjanov M.Zh.
- 6 Fischer M.H. *The Journal of Experimental Medicine*, 1995, 6, 4, p. 487–518.