

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

Б. Г. РАМАЗАНОВ, Т. Ж. КАДИРОВ

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Республика Узбекистан

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. Рассмотрена актуальность получения аминокальдегидных олигомеров и применение их в различных отраслях промышленности. Также приводятся условия проведения синтеза аминокальдегидных олигомеров, даются предполагаемые схемы реакции, результаты исследования физико-механических свойств синтезированных аминокальдегидных олигомеров.

Ключевые слова: модификация, аминокальдегидные олигомеры, наполнение, аминок смолы, поликонденсация.

В настоящее время резко повысились требования к эмиссии формальдегида из изделий, изготовленных на основе мочевино-формальдегидных смол. В связи с этим широкое применение получили так называемые «низкомольные» смолы с минимальными соотношениями формальдегида и карбамида в них. Однако при этом было установлено, что заметно снижается стабильность, реакционная способность и физико-химические показатели смол.

Полимерные материалы, полученные на основе аминокальдегидных олигомеров, благодаря высоким физико-механическим, тепло- и электрофизическим и технологическим свойствам – термостойкости, терморективности, твердости, адгезии, доступностью и сравнительно невысокой стоимостью сырья, а также простотой синтеза полимеров нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Изменяя природу аминокальдегидных олигомеров и регулируя их состав, можно получать полимерные материалы, удовлетворяющие самым различным требованиям.

Особое место для наполнения различных по назначению кож с целью улучшения их качества отводится гидрофильным полимерам. Введение полимеров в голю или в кожу способствует уменьшению ее намокаемости, повышению устойчивости к истиранию и увеличению плотности, а также толщины рыхлых топографических участков. К более эффективным наполнителям относятся мочевино-формальдегидные, меламино-формальдегидные и дициандиамидные аминок смолы и композитные соединения.

Кожа чисто мочевино-формальдегидного наполнения имеет высокую намокаемость и, главное, теряет прочность при хранении. Эти недостатки обусловлены наличием свободных метилольных групп в олигомере, образующемся в дерме в процессе формирования. При хранении кожи происходит дальнейшая конденсация смол в структуре дермы. При этом намокаемость ее ещё более снижается. Падение прочности кожи во времени

объясняется чрезмерно интенсивной сшивкой свободным формальдегидом спиралей полипептидной цепи.

Наиболее рациональным путем устранения отмеченных недостатков является модифицирование мочевиноформальдегидо-кетонового альдегида акриловой кислотой. В связи с этим представляет интерес исследование процесса получения новых модифицированных аминокальдегидных олигомеров, изучение их основных свойств.

Большое значение при поликонденсации имеет исходное соотношение компонентов. В частности, с увеличением мольной доли мочевины содержание диметиленэфирных связей в смолах снижается, что приводит к улучшению качества продуктов, повышению их гидролитической устойчивости и значительному уменьшению количества низкомолекулярных соединений, образующихся в процессе отверждения и эксплуатации материалов [1]. При этом снижаются также скорость желатинизации и содержание свободного формальдегида в смоле, и тем самым уменьшается выделение формальдегида в процессе отверждения олигомеров и из отвержденных образцов [2, 3].

Свойства мочевино-формальдегидных смол и, в частности, их устойчивость могут быть улучшены введением в состав олигомеров некоторых гомологических аналогов альдегидов. Это явилось предпосылкой к разработке метода синтеза олигомеров на основе мочевиноформальдегидокетоно альдегидных олигомеров и изучения их физико-химических свойств.

Определяющими факторами для проведения реакции конденсации между мочевиной и формальдегидом в водном растворе являются:

- исходное соотношение реагентов;
- концентрация водородных ионов;
- продолжительность реакции и температура.

Для улучшения технологических свойств кожи модифицировали акриловой кислотой. В связи с этим нами были синтезированы мочевино-формальдегидокетоно альдегидные олигомеры, модифицированные акриловой кислотой. Для получения модифицированных аминокальдегидных олигомеров применяли (масс.ч.) мочевины (99,8 %) – 100, уротропин (99,4 %) – 40–50, кетоновый альдегид (98,2 %) – 10, серную кислоту (100 %) – 7,0, акриловую кислоту (98,2 %) – 7, и воду – 300 в различных исходных соотношениях компонентов.

В таблице 1 приведены наименования исходных компонентов и варианты опытов получения аминокальдегидных олигомеров.

Синтез проводили при естественной температуре реакции. Мочевину и уротропин растворяли в воде по порциям, кетоновый альдегид при температуре 20–60 °С. Затем в раствор небольшими порциями заливали акриловую (серную) кислоту, термостатируя и не допуская повышения температуры реакционной смеси выше 50 °С. Продолжительность процесса синтеза составляла – 1,0–1,5 ч.

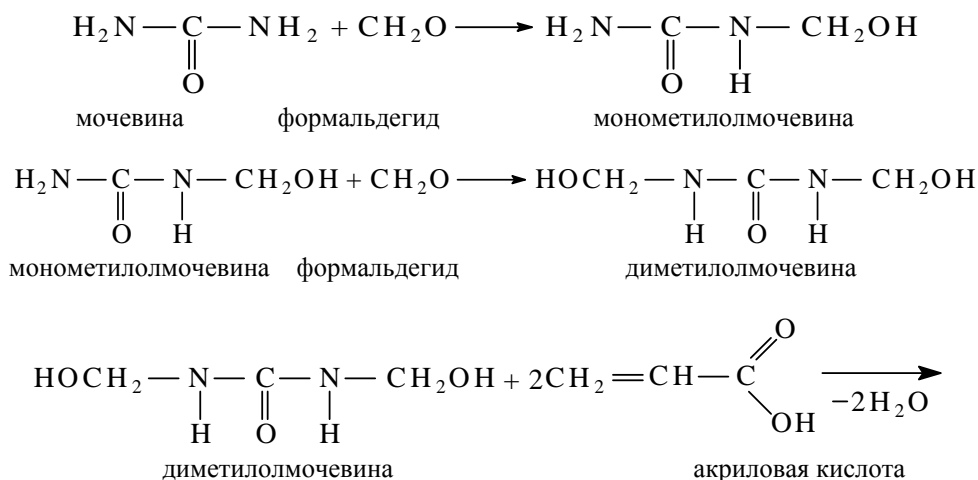
В I–II вариантах образовались вязкие олигомеры. В III–IV вариантах, где участвует акриловая кислота, вязко-текучие олигомеры. Это свидетель-

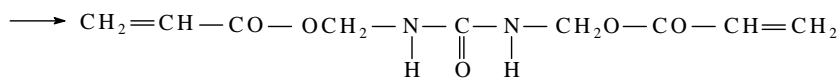
Таблица 1 – Наименование компонентов и варианты опытов получения аминокальдегидных олигомеров

Наименование содержания компонентов, и основного вещества, %	Варианты опытов и расход компонентов							
	I		II		III		IV	
	вес. ч	масс. %	вес. ч	масс. %	вес. ч	масс. %	вес. ч	масс. %
Мочевина – 99,8	100	20,6	100	20,6	100	20,6	100	20,6
Уротропин – 99,4	50	10,3	40	8,3	50	10,3	40	8,3
Кротоновый альдегид – 98,2	–	–	10	2,0	–	–	10	2,0
Акриловая кислота – 98,2	–	–	–	–	7	1,4	7	1,4
Серная кислота – 100	35	7,2	35	7,2	28	5,7	28	5,7
Вода	300	61,9	300	61,9	300	62,0	300	62,0
Всего	485	100	485	100	485	100	485	100

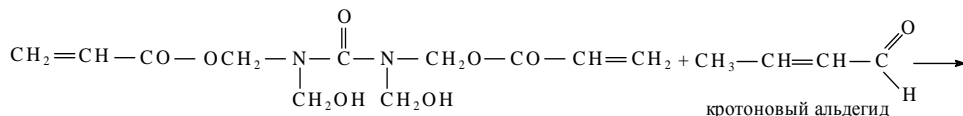
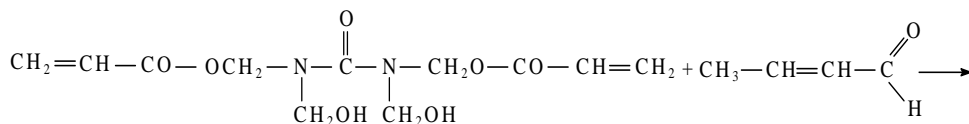
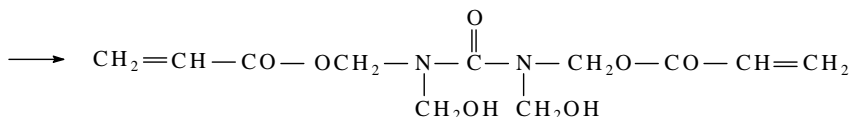
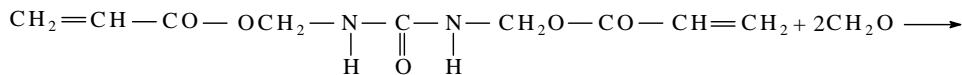
стует о том, что между олигомером и акриловой кислотой образуется существенно отличающийся по физическому состоянию продукт конденсации. Полученные олигомеры хорошо растворимы в воде и не растворимы в органических растворителях, плотность – 1,178–1,250 г/см³, рН = 7,5–8,5. Для получения сравнительных данных в идентичных условиях синтезированы и исследованы мочевиноформальдегидные олигомеры в отсутствие акриловой кислоты.

Поскольку до настоящего времени механизм образования мочевиноформальдегидных олигомеров точно не установлен, на основании известных механизмов [4-6] предполагается механизм реакции образования моно- и диметилольных соединений модифицированных акриловой кислотой мочевиноформальдегидокротоно альдегидных олигомеров может быть представлен по следующей схеме:

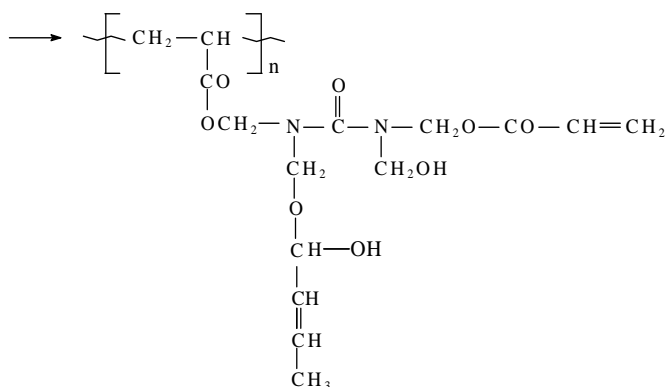




диметилолмочевина акрилат



кротоновый альдегид



В процессе исследования изучены влияние температуры и продолжительности реакции сополиконденсации на конверсию и молекулярную массу образующихся аминоальдегидных олигомеров.

В таблице 2 представлены зависимости конверсии получаемых мочевиноформальдегидокротоно альдегидных олигомеров, модифицированных акриловой кислотой, от температуры, продолжительности и исходного соотношения компонентов.

В процессе получения аминоальдегидных олигомеров кротоновый альдегид, с дополнительной карбонильной группой и двойной связью, активно участвует в процессе реакции сополиконденсации и оказывает влияние на свойства получаемых конечных олигомеров. Для доказательства того, что в результате сополиконденсации образуются новые мочевиноформальдегидокротоно альдегидные олигомеры, модифицированные акриловой кислотой,

Таблица 2 – Зависимости массовой доли сухого остатка и молекулярная масса мочевиноформальдегидокротано альдегидных олигомеров от температуры, продолжительности и исходного соотношения компонентов

Показатели		Сухой остаток (%) и молекулярная масса опытных вариантов			
		I	II	III	IV
Температура, °С, при продолжительности реакции 3,0 ч	+20	57,1/400	61,5/470	64,6/500	72,7/550
	+30	56,4/392	61,1/466	64,0/490	71,4/543
	+40	56,0/386	60,7/460	63,7/486	71,0/530
	+50	55,3/378	60,3/454	63,2/480	69,3/524
Продолжительность, ч, при температуре реакции +20 °С	0,5	55,2/370	59,1/446	62,4/469	67,9/528
	1,0	55,7/377	59,8/451	63,0/472	69,5/534
	1,5	56,1/386	60,4/458	63,6/479	71,8/540
	2,0	56,7/392	61,0/464	64,1/487	72,4/546
	3,0	57,1/400	61,5/470	64,6/500	72,7/550

Примечание. В числителе – сухой остаток, в знаменателе – молекулярная масса.

полученные продукты были тщательно изучены с помощью методов УФ- и ИК-спектроскопии. Поскольку синтезированные мочевиноформальдегидокротано альдегидные олигомеры имеют линейную, разветвленную и пространственные структуры, молекулярные массы и размеры частиц олигомеров изучали по изменению относительной вязкости их растворов. Определения проводили при температуре 20, 30, 40 и 50 °С. Результаты изучения вязкости мочевиноформальдегидокротано альдегидных олигомеров приведены на рисунках 1, 2.

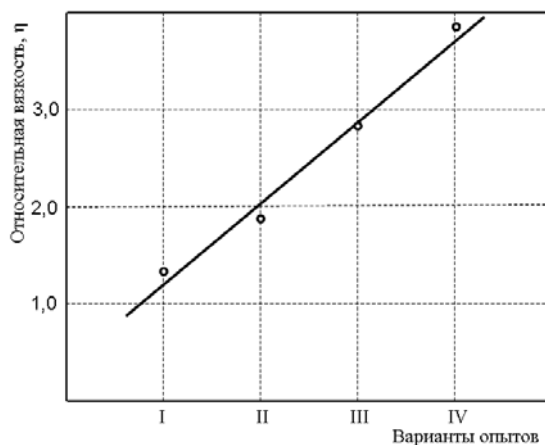


Рисунок 1 – Изменение относительной вязкости аминокальдегидных олигомеров при 20 °С в зависимости от варианта экспериментов

Из рисунка 1 видно, что количество акриловой кислоты, вводимое в реакцию поликонденсации, оказывает влияние на вязкость получаемых олигомеров. С увеличением расхода акриловой кислоты относительная вязкость олигомеров повышается. По-видимому, наблюдаемое явление связано с образованием дополнительного количества реакционноспособных карбоксильных групп в реакционной среде.

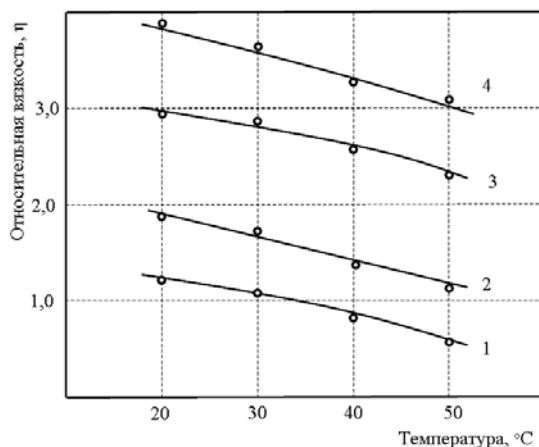


Рисунок 2 – Изменение относительной вязкости аминокальдегидных олигомеров при различной температуре. I–IV варианты опытов

При этом, чем больше таких групп образуется, тем интенсивнее протекает реакция поликонденсации. Вязкость синтезированных олигомеров также зависит и от температуры (рисунок 2) реакционной среды. Снижение относительной вязкости при повышении температуры олигомеров объясняется увеличением среднего расстояния между молекулами – в связи с этим облегчается преодоление сил межмолекулярного взаимодействия.

Отметим, что часто в целях улучшения многих физико-химических и механических показателей материалов, особенно пористых твердых тел, осуществляется процесс их наполнения. Для этого целесообразно предварительное исследование микроструктуры изучаемого материала.

Внутренняя часть натуральной кожи представляет собой капилляры, а также микро- и макро- структурные агрегаты. Известно, что обработка кожи гидрофильными полимерами способствует снижению пористости кож. Исходя из этого, в данной работе исследовано структурообразование во внутренней поверхности кожи аминокальдегидными олигомерами. Для разрешения проблемы, связанной с уменьшением пористости кожи, нами детально изучена ее микроструктура. В качестве наполнителей использованы аминокальдегидные олигомеры различного состава. Принимая во внимание высокую дисперсность олигомеров, можно предположить, что олигомер будет откладываться преимущественно в макрокапиллярах кожи с последующей доконденсацией, т.е. образованием полимера.

Итак, с высоким выходом получены модифицированные аминокальдегидные олигомеры и исследованы их основные физико-химические свойства. Определено, что на свойства и структуру синтезированных аминокальдегидных олигомеров существенным образом влияют условия синтеза и главным образом, исходное соотношение исходных компонентов, температура, продолжительность реакции.

Установлено, что при использовании винилового мономера в качестве модификатора с понижением показателя кислотности связывание акриловой кислоты увеличивается, тем самым с увеличением количества карбоксильных групп содержание свободных метилольных групп в ней уменьшается, и относительная вязкость олигомеров повышается.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Попова Е.А., Матвалашвили Г.С., Потехина Е.С. и др. // Проблемы получения карбамидных смол и изделий из них. – М.: НИИТЭХИМ, 1980. – Вып. 10(95). – С. 54.
- [2] Пат. 2347401, Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Harnatoff- Formaldehydharzes, nach dem Verfahren hergestelltes Harnatoff-Formaldehydharz und seine Verwendung zur Herstellung. Muller-Bore, Dr.Manitz, Dr.Finsterwald, Gramkow W. 1975 г. (ФРГ).
- [3] Пат. 2202202, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Harnatoff-Formaldehydharzen. Bohm Wolfgang, Drechel Henry, Frydrych Jochen, Mittag Lisa, Heinz Muller, Martin Muller, Neumann Rainer, Ochler Kurt, Ulrich Steinke. 1977 г. (ФРГ).
- [4] Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Государственное научное издательство «Советская энциклопедия», 1963. – 2 т. – С. 870-871.
- [5] Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. – М., Государственное научное издательство «Советская энциклопедия». 1963. – 2 т. – С. 870-871.
- [6] Энциклопедия полимеров / Под ред. В. А. Кабанова. – М.: Сов. энциклопедия, 1974. – Т. 2. – С. 1052.

REFERENCES

- [1] Popova E.A., Matvalashvili G.S., Potehina E.S. i dr. // Problemy polucheniya karbamidnyh smol i izdelij iz nih. M.: NIITeHIM, 1980. Vyp. 10(95). P. 54.
- [2] Pat. 2347401, Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Harnatoff- Formaldehydharzes, nach dem Verfahren hergestelltes Harnatoff-Formaldehydharz und seine Verwendung zur Herstellung. Muller-Bore, Dr.Manitz, Dr.Finsterwald, Gramkow W. 1975 g. (FRG)
- [3] Pat. 2202202, Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Harnatoff-Formaldehydharzen. Bohm Wolfgang, Drechel Henry, Frydrych Jochen, Mittag Lisa, Heinz Muller, Martin Muller, Neumann Rainer, Ochler Kurt, Ulrich Steinke. 1977 g. (FRG)
- [4] Kratkaja himicheskaja jenciklopedija. (Pod red. I.L.Knunjanca), Gosudarstvennoe nauchnoe izdatel'stvo «Sovetskaja jenciklopedija». M.: 1963. Vol. 2. P. 870-871.
- [5] Kratkaja himicheskaja jenciklopedija / Pod red. I. L. Knunjanca. M.: Gosudarstvennoe nauchnoe izdatel'stvo «Sovetskaja jenciklopedija», 1963. Vol. 2. P.870-871.
- [6] Jenciklopedija polimerov / Pod red. V. A. Kabanova. M.: Sov. jenciklopedija, 1974. Vol. 2. P.1052.

Резюме

Б. Г. Рамазанов, Т. Дж. Кадиров

**АМИНОАЛЬДЕГИДТІ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ
СІРІНДІЛЕР МЕН АЛЮМОМЕРЛЕРДІҢ НЕГІЗГІ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Амино-альдегидті олигомерлерді алудың және оларды әр түрлі салаларда қолданудың өзектілігі қарастырылады. Сондай-ақ, аминоқышқылдар олигомерлерін синтездеуге жағдай жасалып, реакция схемалары қарастырылған және синтезделген аминоальдегидті олигомерлерінің физико-механикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Түйін сөздер: модификациялау, аминоальдегидті олигомерлер, толтыру, аминшайырлар, поликонденсация.

Summary

B. G. Ramazanov, T. J. Kadirov

**SYNTHESIS AND STUDY OF THE MAIN PROPERTIES
OF OLIGOMERS ON THE BASIS OF AMINOALDEHYDE COMPOUNDS**

In this article, the urgency of obtaining amino-aldehyde oligomers and their application in various industries is considered. Also in the article are given the conditions for the synthesis of amino aldehyde oligomers, suggested reaction schemes, and the results of studying the physicochemical properties of synthesized amino aldehyde oligomers.

Key words: modification, aminoaldehyde oligomers, filling, amino resins, polycondensation.