

УДК 668.44.675

КОДИРОВ Т.Ж., СОДИКОВ Н.А., МУРОДОВ Т.Б.
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОЖ НАПОЛНЕННЫЙ НОВЫМ МОДИФИЦИРОВАННЫМ АМИНОАЛЬДЕГИДНЫМ ОЛИГОМЕРОМ

Методика. Синтезированы новые модифицированные аминокальдегидные олигомеры.

Результаты. Установлено, что на свойства и структуру синтезированных аминокальдегидных олигомеров существенным образом влияют условия синтеза и главным образом, соотношение исходных компонентов.

Практическая значимость. ДТА методом доказано, что модификация мочевино-формальдегид-кротонового альдегидного олигомера с акриловой кислотой способствуют повышению термоокислительной деструкции получаемых продуктов. При этом модификатор – акриловая кислота прочно химически связывается с аминокальдегидными олигомерами которая приводит к термостойкости образцов кож.

Ключевые слова: мочевина, уротропин, кротоновый альдегид, акриловая кислота, серная кислота, модификация, аминокальдегидные олигомеры, мочевино-формальдегид-кротоновый альдегидный олигомер.

Полимерные материалы, полученные на основе аминокальдегидных олигомеров, благодаря высоким физико-механическим, тепло- и электрофизическим и удовлетворительным технологическим свойствам – термостойкости, термореактивности, твердости, адгезии, доступностью и сравнительно невысокой стоимостью сырья, а также простотой синтеза полимера нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Изменяя природу аминокальдегидных олигомеров и регулируя их состав, можно получать полимерные материалы, удовлетворяющие самым различным требованиям [1-2].

Проблема создания материалов эксплуатируемых при повышенных температурах может быть решена за счет синтеза и применения олигоэфиракрилатов, содержащих различные термостабильные фрагменты и путем введения в композиции реакционно-способных сшивающих добавок [3-4].

Получение связующих на основе термореактивных смол - карборансодержащий фенолформальдегидный полимер, отличается тем, что с целью улучшения теплофизических свойств, оно дополнительно содержит фенолформальдегидный полимер резольного типа в количестве 2-50 вес. % [5].

Для приготовления этерифицированных мочевиноформальдегидных смол обычно берут 2 моль формальдегида на 1 моль мочевины и проводят первую стадию процесса в слабощелочной среде. После добавления бутилового спирта и подкисления начинается этерификация и происходит дальнейшая конденсация. После достижения необходимой степени этерификации и конденсации раствор нейтрализуют и отгоняют воду и избыток растворителя. Готовые смолы всегда выпускаются в виде растворов (обычно ~ 50% -ной концентрации) в бутиловом спирте или смеси бутилового спирта с ксилолом [6-7].

Большое значение имеет соотношение между степенью конденсации и степенью этерификации. Оно определяется количественным соотношением между реагентами, температурой и временем реагирования, а также природой и количеством кислого катализатора. Количество связанного бутилового спирта обычно колеблется в пределах от 0,5 до 1 моль на 1 моль мочевины [8-9].

Синтез мочевиноформальдегидных олигомеров, наиболее широко применяемая в настоящее время, состоит в следующем: в отдельных случаях проводятся реакция при температуре кипения реакционной массы. При получении неограниченно водорастворимых мочевиноформальдегидных смол предложено повышать температуру реакционной массы в щелочной стадии до 102 °С [10]. Во Франции фирма «Nobel Hoechst Chimie» рекомендует проводить кислую конденсацию при температуре кипения реакционной массы [11]. Значительно повысить температуру удастся при проведении реакции под давлением. Например, при pH = 7-8 и давлении 0,4 МПа взаимодействие мочевины с формальдегидом при 140 °С происходит за 10 мин.

Мочевина-формальдегидные олигомеры, продукты взаимодействия мочевины с формальдегидом, способны в ходе дальнейших реакций превращаться в сшитые полимеры.

Степень отверждения немодифицированных и модифицированных фенолформальдегидного олигомера при 160 °С в течение 3 – х часов, высокая и составляет 92,6 % и 98,9-99,2 % (в зависимости от типа модификатора) соответственно. При этом полученные трехмерно-сетчатые полимерные материалы обладают хорошими физико-механическими показателями. Для выяснения температурной области эффективного использования синтезированных модифицированных фенолформальдегидного олигомера была изучена термоокислительная деструкция в условиях динамической термогравиметрии [12]. В ранних работах [13,14] была установлена структура нового аминокальдегидного олигомера ИК и УФ – спекторскопией.

В этом плане весьма перспективным является повышение термостабильности кож методом наполнения в котором олигомер вводится в структуру кожи с последующей их дополиконденсацией.

В связи с этим представлял исследование термоокислительной деструкции кож наполненный новым модифицированным аминокальдегидным олигомером. В табл. 1. приведены наименование исходных компонентов и варианты опытов получения аминокальдегидных олигомеров.

Таблица 1. Наименование компонентов и варианты опытов получения аминокальдегидных олигомеров

Наименование компонентов, содержание основного вещества, в %	Варианты опытов и расход компонент,и в вес.ч			
	I	II	III	IV
Мочевина -99,8	100	100	100	100
Уротропин - 99,4	50	40	50	40
Кротоновый альдегид - 98,2	-	10	-	10
Акриловая кислота-98,2	-	-	7	7
Серная кислота-100	35	35	28	28
Вода	300	300	300	300
Всего	485	485	485	485

Синтез проводили при естественной температуре реакции. Мочевину и уротропин растворяли в воде при температуре 20-60 °С. В раствор небольшими порциями заливали акриловую (серную) кислоту, термостатируя и не допуская повышения температуры реакционной смеси. В I-II вариантах образовались вязкие олигомеры. В III-IV вариантах вязко-текучий олигомер. Это свидетельствует о том, что между олигомером и акриловой кислотой образуется по физическому состоянию существенно отличающийся продукт конденсации.

Модифицированные олигомеры представляют собой продукты жидко-вязкой консистенции от желтого цвета до коричневого, хорошо растворимые в ацетоне, этаноле, тетрагидрофуране и диоксане. Для получения сравнительных данных в идентичных условиях синтезированы и исследованы мочевиноформальдегидные олигомеры в отсутствие акриловой кислоты.

Для выяснения температурной области эффективного использования синтезированных нами модифицированных аминокальдегидных олигомеров была изучена термоокислительная деструкция в условиях динамической термогравиметрии. Из полученных данных термического анализа этих образцов определено, что они имеют сложный ступенчатый характер. Деструктивные процессы, протекающие при этом, условно можно разделить на пять стадий.

В табл. 2. представлены показатели термоокислительной деструкции при динамической термогравиметрии немодифицированных и модифицированных аминокальдегидных олигомеров.

Таблица 2. Показатели термоокислительной деструкции при динамической термогравиметрии немодифицированных и модифицированных аминокальдегидных олигомеров

Показатели	Опытные образцы			
	I	II	III	IV
Время полураспада, мин	37	42	43	46
T _{начало} деструкции, °С	182	203	212	224
Температура полураспада, плавление °С	210	240	269	282
Температура улетучивание газобразных веществ, °С	290	310	382	476
Температура вспучивания, °С	437	463	513	580
T _{конец} деструкции, °С	642	644	657	675

Первая стадия деструкции начинается с 182 °С, испарением свободных газообразных влаги в зависимости от состава и структуры образцов и продолжается до 224 °С. Вторая наиболее интенсивная стадия деструкции, в которой теряется масса образца расплавлением, начинается с температуры 210 °С и завершается при 282 °С, а третья стадия улетучивание различных газообразных компонентов что соответствует температурному интервалу 290-476 °С. В четвертом интервале образцы постепенно начинают вспучиваться начало которого соответствует 437 °С и закончивается в пределах 580 °С. Температура в котором почти все образцы переходят в золы соответствует конец деструкции при 642 – 675 °С.

Из полученных данных определено, что температура начала деструкции мочевино-формальдегид-кротоновый альдегидного олигомера модифицированный акриловой кислотой значительно выше таковых немодифицированных олигомеров, полученных в аналогичных условиях.

Таким образом, можно сделать вывод, что модификация мочевино-формальдегид-кротонового альдегидного олигомера с акриловой кислотой способствуют и повышению термоокислительной деструкции получаемых продуктов, что модификатор – акриловая кислота прочно химически связывается с аминокальдегидными олигомерами который приводит к термостойкости образцов.

Общеизвестно, что для изучения характера пористой структуры материалов, в том числе кожевенных целесообразно использовать различные способы термографического метода [15-16].

Испытанию подвергались опытные кожи наполненные с новыми модифицированными аминокальдегидными олигомерами и контрольные наполненные образцы кожи с немодифицированным мочевино-формальдегидным олигомером.

По результатам исследований полученные кривые дериватограмм имеют ряд характерных точек перегиба. Для характеристики содержания влаги в пористой кожи в указанных точках, использовали кривые температуры (Т), разложения аминокальдегидных полимеров в структуре кожи. На основании их были определены температурный интервал деструкции на каждом участке процесса.

На рис. 1 приведены кривые температуры (Т), дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии по производной (ТГП) исследуемых образцов кож.

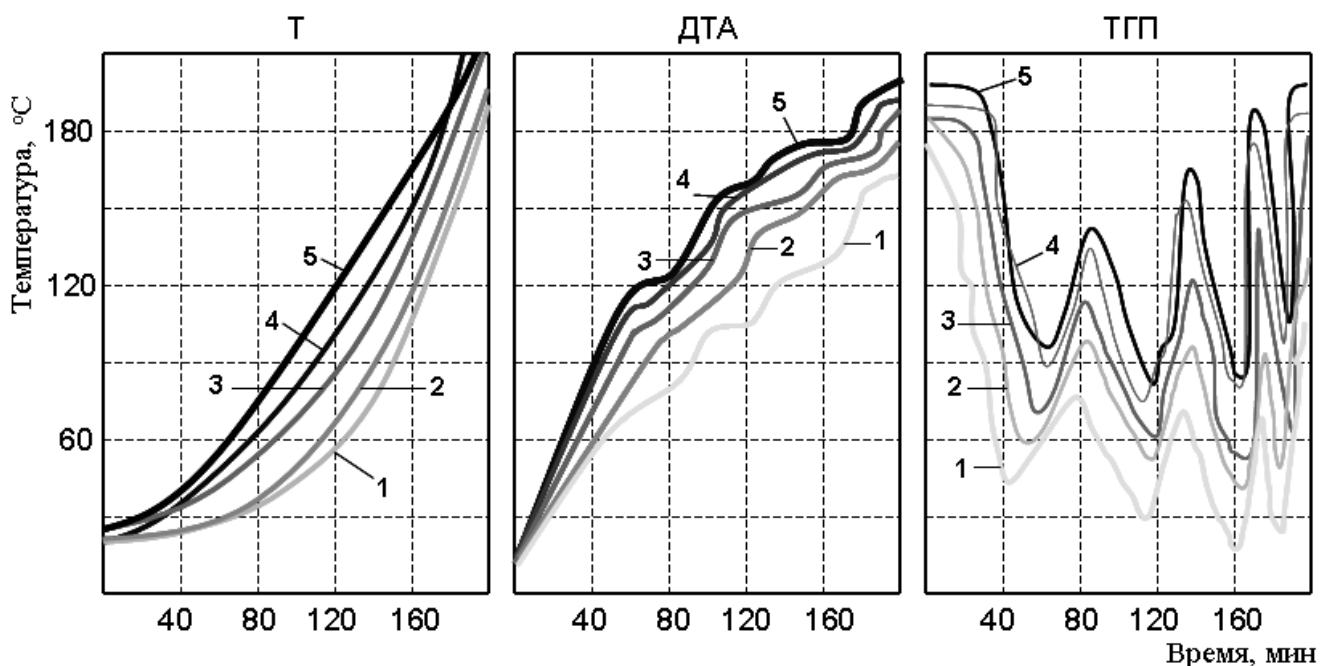


Рис. 1. Дериватограммы образцов кож, 1 - кожа не обработанная аминокальдегидными олигомерами; обработанные: 2 - I; 3 - II; 4 - III; 5 - IV опытные образцы.

Из схем графического дифференцирования можно заключить, что первоначальный участок дериватограммы (рис.) характеризуется линейным возрастанием температуры (Т). Можно предположить, что в этот период, в интервале температур от 20 до 80 °С, происходит удаление из образцов иммобилизованных газообразных компонентов и частично воды.

В интервале температур 80-110 °С в течении 40 мин. происходит удаление свободной влаги намокания. Причем тут, наблюдается сдвиг кривых в сторону высоких температур в зависимости от обработанных образцов.

Дальнейшая десорбция влаги, содержащейся в микрокапиллярах, происходит по мере повышения температуры, что проявляется на термограмме, в виде перегиба и процесс этот завершается при температуре 120 °С. Из кривых можно предположить, что по мере увеличения температур происходит плавление аминоальдегидных полимеров в структуре кожи в интервале температур 125-160 °С,

Из кривых видно, что плавление 2- образца мочевино-формальдегидным олигомером при отсутствии воды начинается при 123 °С, причем этот процесс резко ускоряется, начиная от температуры 125-144 °С и достигает максимальной скорости в вершине пика температуры сваривания коллагена 150 °С. От 154 °С начинается процесс деструкции образца, в результате которого образец кож вспучивается и деструктурируется при 187 °С с образованием различных газообразных продуктов.

У образца 3-5 кожи обработанные с мочевино-формальдегид-кротоновый альдегидным олигомером значительно повысило температуру плавления полимеров, начало для 5 – образца мочевино-формальдегид-кротоновый альдегидный олигомер модифицированный акриловой кислотой - до 110 °С, 4- мочевино-формальдегидный олигомером модифицированный акриловой кислотой – до 105 °С.

Известно, что влага, находящаяся в микрокапиллярах кожи, удаляется в интервале температур 120-150 °С. Содержание ее в коже определяется характером отложения и закрепления олигомеров в структуре дермы. Это также зависит от степени наполненности поверхности структурных элементов. Из вышеприведенных данных следует, что содержание влаги такого вида связи становится обработки исследуемыми аминоальдегидными олигомерами снижается, причем наиболее заметным после обработки с мочевино-формальдегидный олигомером модифицированный акриловой кислотой и затем мочевино-формальдегид-кротоновый альдегидный олигомер модифицированный акриловой кислотой.

Вышеотмеченное подтверждается тем обстоятельством, что заполнения микрокапилляров кожи аминоальдегидными олигомерами уменьшает число пор в коже. Это, очевидно объясняется тем, что при заметно большом количестве олигомеров, который может отлагаться в межструктурных пространствах волокон.

В результате дополнительного заполнения макропор частицами аминоальдегидного полимера после наполнения, по – видимому связаны с присутствием в волокнистой структуре олигомеров с последующей полимеризацией.

Таким образом, в результате проведенных термографических исследований процесса деструкции кожи при повышенной температуре, обработанные различными аминоальдегидными олиго(поли)мерами, было установлено, что основная часть влаги, в обводненной коже находится в макро- и микрокапиллярах. Отсюда и целесообразно

проводить наполнение на указанных уровнях структуры образцов. С этой целью необходимо применять такие аминокальдегидные олигомеры для наполнения, которые хорошо фиксируются в коже и будут придавать ему полнотные свойства, а также отлагающиеся в макропорах кожи.

Список использованной литературы

1. Энциклопедия полимеров. Т. 2 / под ред. В. А.Кабанова. –М.: Изд-во «Сов. энциклопедия», 1974. –1052 с.
2. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. - М. : Химия, 1985. – 607 с.
3. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Ф. Куренкова. - М. : Химия, 1990. - 256 с.
4. Григорьев А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. - М. : Высш. шк., 1986. - 495 с.
5. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. - М. : Химия, 1967. – 415 с.
6. Касьянова А. А. Лабораторный практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений / А. А. Касьянова, Л. Е. Добрынина. - М. : Легкая индустрия, 1979. - 97 с.
7. Аналитическая химия полимеров. Т. 1. : пер. с англ. / под ред. А. П. Крешкова, Г. Клайна. - М. : Изд-во иностранной лит., 1960.- 360 с.
8. Попова Е.А., Матвалашвили Г.С., Потехина Е.С. и др. // Проблемы получения карбомдных смол и изделий из них. М.: НИИТЭХИМ, 1980. вып. 10 (95), 54 с.
9. Модификация фенолформальдегидных олигомеров пропаргиловыми эфирами / Т. М. Наибова, Я. М. Билалов, Г. М. Талыбов, С. Ф. Караев // Пластические массы. – 2004. - № 11. – С. 34-35.
10. Рамазонов Б. Г. Наполнение кож азотсодержащими полимерами / Б. Г. Рамазанов [и др.] // Журнал «Доклады Академии наук Республики Узбекистан». - 2008. - № 2. –С. 64-67.
11. Рамазонов Б. Г. Синтез и структурный анализ полимерных аминокальдегидных олиго(поли)меров / Б. Г. Рамазонов, Т. Ж. Кодиров, А. Ю. Тошев // Энциклопедия инженера-химика. - 2010. - № 2. – С. 20-24.
12. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уендландт. - М. : Мир, 1978. - 528 с.
13. Новое в методах исследования полимеров : сб.статей / под ред. З. А. Роговина. - М. : Мир, 1968. - 210 с.

ТЕРМООКИСЛЮВАЛЬНА ДЕСТРУКЦІЯ ШКІР НАПОВНЕННЯ НОВИМ МОДИФІКОВАНИМ АМІНОАЛЬДЕГІДНИМ ОЛИГОМЕРЕ

КОДИРОВ Т.Ж., СОДИКОВ Н.А., МУРОДОВ Т.Б.

Ташкентський інститут текстильної і легкої промисловості

Методика. Синтезовані нові модифіковані аміноальдегідні олигомери.

Результати. Встановлено, що на властивості і структуру синтезованих аміноальдегідних олигомерів істотно впливають умови синтезу і, головним чином, співвідношення вихідних компонентів.

Практична значимість. ДТА методом доведено, що модифікація сечовини-формальдегід-кротонового альдегідного олигомера з акриловою кислотою сприяють підвищенню термоокислительної деструкції одержуваних продуктів. При цьому модифікатор - акрилова кислота міцно хімічно зв'язується з аміноальдегідними олигомерами яка призводить до термостійкості зразків шкір.

Ключові слова: сечовина, уротропін, кротоновий альдегід, акрилова кислота, сірчана кислота, модифікація, аміноальдегідні олигомери, сечовини-формальдегід-кротоновий альдегідний олигомер.

SYNTHESIS AND FILLING LEATHERS NEWS MODIFIED AMIDO ALDEHYDE OLIGO(POLY)MERS AND THERMOSTABILISATION

KODIROV T.J., SODIKOV N.A., TOSHEV A.Y., MURODOV T.B.

Tashkent Institute of Textile and Light Industry

Methodology. The main physical-chemical properties of modified amido aldehyde oligo(poly)mers have been obtained and studied.

Findings. It has been determined that conditions of synthesis and mainly ratio of primary components and condition of reaction influenced essentially on property and structure of synthesized amido aldehyde oligomers.

Practical value. The DTA method has proved that the modification of urea-formaldehyde-croton aldehyde oligomer with acrylic acid increased thermal-oxidative degradation of obtained products. Acrylic acid as a modifier firmly bonds chemically with amido aldehyde oligomers, which leads to heat stability of leather samples.

Keywords: urea, urotropin, croton aldehyde, acrylic acid, sulfuric acid, modification, aldehyde oligomers, urea-formaldehyde-croton aldehyde oligomer.