

ISSN 2091-5527  
№ 1/2022

Ўзбекистон

# **K**ompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал  
**Композиционные материалы**

УДК 541 (49+64):536.4

## ТЕРМОЛИЗ ПОЛИКОМПЛЕКСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СОПОЛИМЕРА МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДА

Г. А. Усманова, Ш.К.Тухтаев

**Актуальность темы.** Продукты интерполимерных взаимодействий – поликомплексы, а также композиты на их основе, являются новыми полимерными материалами с широким спектром практического применения. При термоллизе поликомплексов протекают внутри- и межмолекулярные химические реакции, локализованные в определенных структурных элементах комплексов (двухэтажных участках, петлях). Например, в двухэтажных участках поликомплексов полиэтиленимин – полиакрилат натрия, полиакриламид – полиакриловая кислота, при нагревании протекают с высокой эффективностью межмолекулярные реакции имидирования и амидирования и образования структур лестничного типа [1]. Исследование процессов модификации методом термоллиза поликомплексов и композитов на их основе с целью изменения их набухаемости и растворимости, термической устойчивости является востребованными [2].

**Объектами исследования** выбраны продукты реакции термоллиза поликомплексов и поликомплексных композитов, полученных в процессе матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии полиметакриловой кислоты (ПМАК). При такой поликонденсации получены разнообразные продукты, отличающиеся как составом поликомплексы ПМАК – полимочевинаформальдегид (ПМФ) и композиты, включающие поликомплекс и избыток ПМАК либо ПМФ, так и структурой цепей ПМФ [3]. ПМАК получали радикальной полимеризацией в воде при 70 °С в токе азота. В качестве инициатора использовали перекись бензоила в количестве 0,05 % от веса мономера [4].

**Методы исследования.** Термоллиз образцов проводили на установке, описанной в работе [5]. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на приборе «Дериватограф-3427-1000» в интервале 20-300 °С по стандартной методике, при скорости нагревания 2,5 и 5 °С/минут. Кинетику термоллиза изучали методом газовой хроматографии летучих продуктов реакции на хроматографе «Хром-5». Количество выделяющихся продуктов определяли по площади хроматографических пиков, калиброванных по термоллизу  $\text{NaHCO}_3$ .

Образцы для ИК-спектроскопии готовили прессованием таблеток  $\text{KBr}$  (1,5 мг вещества на 700 мг  $\text{KBr}$ ), ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75».

**Результаты исследований.** Поликонденсацию мочевины и формальдегида проводили в водных растворах, соотношение мочевины: формальдегид во всех случаях (кроме оговоренных особо) было эквимольным. Заданное значение pH получали, добавляя в систему 0,1 н растворы  $\text{NaOH}$  или  $\text{HCl}$ . При поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии ПМАК, которую получали радикальной полимеризацией в воде ( $M=5 \cdot 10^5$ ), реакционные смеси требуемых концентраций готовили смешением растворов реагентов в соответствующей пропорции. После перемешивания реакционную смесь оставляли в закрытом сосуде при комнатной температуре до окончания гелеобразования (в течение нескольких часов). Концентрация ПМАК составляла 5%. Продукты реакции сушили до постоянного веса при 60 °С, затем измельчали и хранили в эксикаторе над силикагелем.

На рисунке 1 и 2 представлены данные термического анализа поликомплексов, поликомплексных композитов ПМАК – ПМФ и их компонентов. Из рисунка 1 видно, что процессы, сопровождающиеся потерей массы при нагревании до 220 °С, в поликомплексах протекают значительно интенсивнее, чем в ПМАК и ПМФ. Поликомплексы ПК-1 и ПК-2 при одинаковом составе различаются структурой входящих в них цепей ПМФ. Как было показано в работе [3], в области  $\text{pH} < 3,7$  при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии ПМАК образуется поликомплекс ПК-1, в котором фрагменты ПМФ содержат звенья

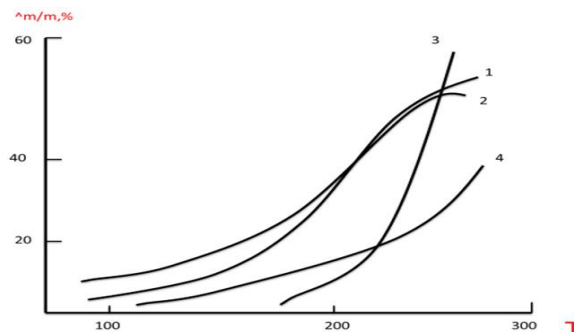


Рис. 1. Термогравиметрические кривые ПК-2 (1), ПК-1 (2), ПМФ (3) и ПМАК (4)

структуры  $[-CH_2-NH-CO-NH-]$ , тогда как при  $pH > 3,7$  звенья ПМФ имеют тобычную структуру  $-CH_2-NH-CO-NH-$  (ПК-2); это связано с влиянием  $pH$  среды на долю элементарных актов роста цепей ПМФ, контролируемых матрицей, и является следствием влияния молекулярного «узнавания» матрицы растущей цепью в матричном процессе на структуру образующихся дочерних цепей (влияние структуры цепей ПМФ на набухание, титрование и другие свойства поликомплексов ПМАК – ПМФ описаны в работе [3]).

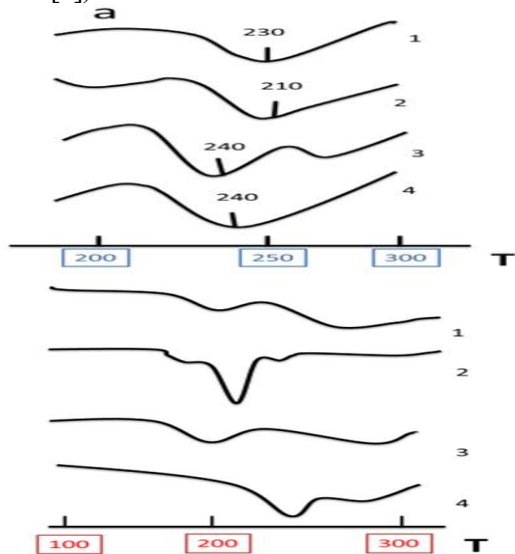


Рис. 2. Кривые ДТА (а) и ДТГ (б) для ПК-2 (1), ПК-1 (2) и поликомплексных композитов, полученных при  $pH=2,4$  и соотношениях ПМАК:ПМФ-0,5 (3) и 2 (4)

Структура комплекса ПК-1, полученного при более строгом контроле элементарных актов

роста дочерней цепи ПМФ, более совершенна, чем комплекса ПК-2 [3]. Это различие в структуре отражается на поведении ПК-1 и ПК-2 при термолизе, что особенно хорошо видно из данных ДТА и ДТГ (рисунок 2, кривые 1 и 2). Эндотермические пики острее и смещены в низкотемпературную область в случае более совершенного ПК-1.

Максимальная скорость потери массы для ПК-1 достигается также при более низкой температуре, чем для ПК-2. При термолизе композитов (приведены данные для композитов на основе ПК-1) пики ДТА и ДТГ уширены, смещены в сторону более высоких температур, а сами кривые имеют более сложный характер, что связано с наличием избытка одного из компонентов. Полученные данные согласуются с результатами работы [5].

Ранее было показано, что в поликомплексах полиакриловой кислоты (ПАК) – ПМФ при нагревании практически не идет реакция циклодегидратации с образованием ангидридных звеньев, а интенсивно протекает межмолекулярная реакция имидирования с выделением воды и реакция декарбоксилирования [2]. Поэтому в исследованных аналогичных системах можно считать что, до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  летучими продуктами термолиза поликомплексов ПМАК – ПМФ являются только  $H_2O$  и  $CO_2$  и можно полагать, что в основе процессов, обуславливающих наличие низкотемпературных пиков на кривых ДТА и ДТГ, лежат также реакции дегидратации и декарбоксилирования.

Таблица

Количество выделившихся  $CO_2$  и  $H_2O$  при термолизе ПМФ, ПМАК, ПК-1, ПК-2 при  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  за 100 минут

№ образца	Исходное мольное соотношение ПМАК : мочевины : формальдегид	pH синтеза	$CO_2$	$H_2O$
			вес. %	
1	1 : 0 : 0	2,4*	0,012	4,9
2	0 : 1 : 1	2,4	0,2	0,7
3	1 : 1 : 1	2,4	6,4	3,75
4	1 : 0 : 0	4,1*	0,15	4,5
5	0 : 1 : 1	4,1	0,5	1,9
6	1 : 1 : 1	4,1	2,75	3,13
7	0 : 1 : 1,5	8,0	2,4	5,5

\*  $pH$  5%-ного раствора ПМАК

Данные по выделению  $H_2O$  и  $CO_2$  из поликомплексов и их свободных компонентов, полученные методом газовой хроматографии, приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, количество выделившихся за 100 минут  $H_2O$  и  $CO_2$ , что практически соответствует предельным выходам при  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , из поликомплексов существенно выше, чем из каждого из полимеров, входящих в их состав. В принципе,  $CO_2$  может выделяться как из ПМАК, так и из

ПМФ, полученном при исходном мольном соотношении мочевины : формальдегид  $> 1,33$  [2], что согласуется с нашими данными (таблица, образец 7), эта реакция связана с образованием в ПМФ циклических структур уронового и (или) триазинонового типа, что сопровождается появлением в ИК-спектрах термолизированных ПМФ полос поглощения  $810\text{ }cm^{-1}$  [6].

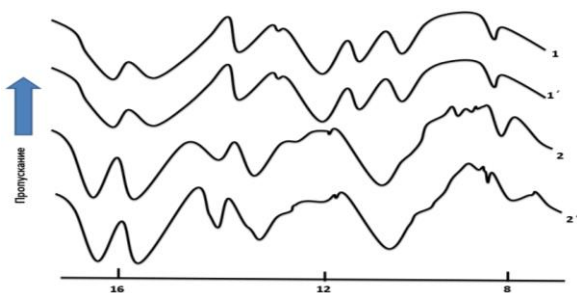


Рис. 3. ИК-спектры ПМФ, полученных при эквимольном соотношении (1) и соотношении мочевины : формальдегид =1 : 1,5 (2), а также продуктов их термоллиза (1', 2') при 170 °С в течение 100 минут

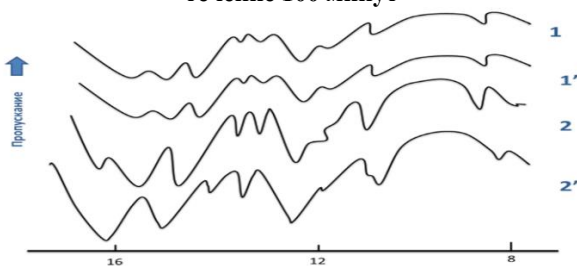


Рис. 4. ИК-спектры ПК-1 (1), ПК-2 (2) и продуктов их термоллиза (1', 2') при 170 °С в течение 100 минут

Такие же изменения в ИК-спектрах наблюдали для образца 7 (рисунок 3, спектры 2 и 2'). В ИК-спектрах термоллизированных образцов ПМФ, полученных при рН=2,4 и 4,1 и эквимольном соотношении мочевины и формальдегида в исходной смеси (рисунок 3, спектры 1 и 1'), полосы, характерные для циклических структур, отсутствуют, и соответственно, выход  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  значительно ниже, чем при термоллизе соответствующих поликомплексов. В ИК-спектрах термоллизированных образцов ПК-1 и ПК-2 полосы, характерные для циклических структур ПМФ, также отсутствуют (рисунок 4, спектры 1 и 1'; 2 и 2'); в этих же спектрах наблюдается уменьшение

интенсивности полосы поглощения при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\text{COOH}$ -группам в ПМАК.

Таким образом, обе термические реакции в исследуемых поликомплексах протекают с участием карбоксильных групп ПМАК. С учетом этого обстоятельства построена зависимость выхода  $\text{CO}_2$  в расчете на 1 моль карбоксильных групп, при термоллизе поликомплексовых композитов, полученных при рН=2,4, от их состава (рисунок 5). Из этой зависимости видно, что чем меньше доля ПМАК в композите, тем большая доля карбоксильных групп подвергается декарбоксилированию.

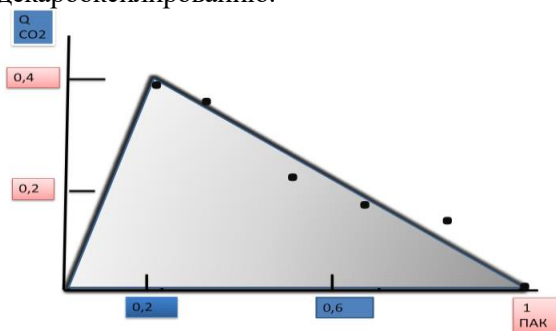


Рис. 5. Зависимость предельного выхода  $\text{CO}_2$  при 170 °С в расчете на 1 моль карбоксильных групп от осново-мольного содержания ПМАК в поликомплексовых композициях, полученных при рН=2,4

**Заключение.** Из совокупности приведенных данных следует, что реакционная способность функциональных групп при внутри- и межмолекулярных превращениях поликомплексов и поликомплексовых композитов зависит как от структуры поликомплекса, так и от состава композита. Последнее означает, что поликомплекс и избыточный полимерный компонент композита влияют на реакционную способность друг друга.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Papisov I.M., Kuzovleva O.E., Markov S.V., Litmanovich A.A. Intermolecular complexes and if physical-chemical properties. *Europ. Polymer J.* 2004. V. 20. № 2. P. 195.
2. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. Модификация полимерных композитов методом термоллиза. *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 28. № 6. С. 1271.
3. Кузовлева О.Е., Этлис В.С., Шомина Ф.Н., Давидович Г.Н., Паписов И.М., Кабанов В.А. Синтез полимерных комплексов и композитов на основе полиметакриловой кислоты и полимочевина-формальдегида. *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 5. -С. 2316.
4. Бутовецкая В.И., Аввакумова В.И., Кузнецов Е.В. Особенности радикальной сополимеризации метакриловой кислоты с 2-метил-5-винилпиридином в различных растворителях//Тез. докл. Всесоюзной конференции «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. -С.56.
5. Болячевская К.И., Литманович А.А., Литманович А.Д., Марков С.В., Паписов И.М. Модификация интерполимерных комплексов методом термической обработки. *Высокомолек. соед. Б.* 2007. Т. 29. № 2. С. 84.
6. Пшеницина В.П., Молоткова Н.Н. Влияние температуры на структуру и физико-химические свойства мочевино-формальдегидных смол. *Высокомолек. соед. Б.* 1994. Т. 26. № 4. С. 305.

## СОДЕРЖАНИЕ

## 1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокomпозитов

А.Х. Хурсанов, С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Х.Ю. Рахимов, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Исследование механизма взаимодействия композиционных химических флотореагентов-вспенивателей с частицами цветных и благородных металлов в процессе флотации.....	3
Ф.Х. Нормаматов, А.У. Эркаев, З.К. Тоиров, Б.Х. Кучаров. Изучение процесса упарки маточных растворов при получении нитрата калия.....	6
Л.К. Уббиниязова, Г.Ж. Оразимбетова, А.Г. Нимчик. Химико-минералогические свойства андезибазальтовых пород Каракалпакстана.....	11
Г.А. Усманова, Ш.К.Тухтаев. Термолиз поликомплексных композиций на основе полиакриловой кислоты и сополимера мочевиноформальдегида.....	14
Л.А. Юсупова, Ҳ.Р. Махмадиева, У.Р. Азаматов, Э.Э. Машаев, О.О. Қодиров. Ацетилацетон асосида винил эфирлар синтези.....	17
D.A. Xandamov, A.SH. Bekmirzaev, S.A. Doniyorov, D.Y. Mamatqulov, A.S. Xoliqov. Aminlangan gil adsorbentlarga n-geksan bug' lari adsorbtsiyasi xossalari.....	23
А. Икрамов, А.Э. Зиядуллаев, Д.А. Хандамов, Б.М. Отабоев. Катализаторы на основе оксидов некоторых местных металлов, нанесенных на бентонит, для гидратации ацетилена.....	25
Ф.Т. Худойбердиев, Д.Р. Махмудов, А.Т. Джалилов, Ш.Д. Широин, К.С. Каландаров, З.Р. Буриева. Исследование основных параметров, влияющих на время набухания при изготовлении патронированной гидрогелевой забойки в разных условиях.....	29
И. Рузматов. Ингибирование коррозии трубной стали в водоугольных суспензиях и нейтральных средах.....	32
Р.М. Мирзахмедов, Н.К. Мадусманова, З.А. Сманова. Имобилланган висмутол-2 реагентининг рений иони билан комплекс ҳосил бўлишини ўрганиш.....	35
Т.С. Халимжонов, С.Н. Асатов. Влияние влажности водорода на грансостав порошка молибдена и свойства компактных заготовок.....	38
Л.А. Юсупова, С.Э. Нурмонов, Т.Т. Сафаров, О.О. Қодиров. Ацетилен ва ацетофенон асосида винил эфирлар синтези.....	40
К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, М.Н. Негматова, Ш.Н. Расулова, И.А. Набиева, С.С. Негматов, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Физико-химические свойства красящих композиций в процессе крашения белковых волокон.....	45
К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, М.Н. Негматова, Ш.Н. Расулова, И.А. Набиева, С.С. Негматов, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Исследование механизма процесса крашения белковых волокон красящими композиционными материалами на основе солей поливалентных металлов.....	48
Ш.Н. Жалилов, К.С. Негматова, Р.Х. Пирматов, Н.С. Абед, Д.К. Холмурадова, С.С. Негматов, Р.Х. Солиев, Д.Н. Ходжаева, М.Б. Бойдодаев. Исследование влияния модифицирующих реакционно-способных соединений на физико-химические свойства мочевиноформальдегидной смолы.....	52
<b>2. Физико-механика и трибология композиционных материалов</b>	
Р.Х. Сайдахмедов, А.М. Рахматов. Влияние технологических режимов получения твердосплавных пластин на их износостойкость.....	55
А.А. Юсупов, А.Х. Абдуллаев. Влияние режима температуры нагрева на свойства стали.....	58
Р.К. Ташматов. Увеличение стойкости штампов холодной штамповки листов термической обработкой.....	62
Л.К. Кабулова, Т.А. Атакузиев, Г.Ж. Оразимбетова. Исследование коррозионной стойкости цементов с новой гидравлической добавкой.....	65
A.A. Yusupov, T.N. Ibodullaev. Noan'anaviy termik ishlov berish tartibini po'latli ashyolarning yeyilishga bardoshlilikiga ta'siri.....	67
Н.Д. Тураходжаев, С.Т. Маткаримов. Ис газы (СО) ёрдамида мис шлаклари таркибидаги темир асосли бирикмаларни тиклашнинг термодинамикаси.....	71
Р.Х. Сайдахмедов, Г.Р. Саидрахмедова. Напряженное-деформированное состояние лопаток турбин ГТД с жаростойкими покрытиями.....	73
И.Н. Нугманов, Х.Х. Бобоев, З.С. Тураева. Использование эффекта сверхпластичности в обработке металлов давлением.....	79
М. Каршиев, М.Ю. Рахимов, К.И. Юнусалиева, С.П. Абдурахманова, Н.Г. Холматова, А. Етмишов. Исследование особенностей сегрегации частиц по размерам, форме и массе в зависимости от параметров вибрации.....	81
У.Н. Шабарова, Қ.А. Равшанов. Сувда эрувчан полимерлар билан гул босилган аралаш матоларнинг структура-механик ва колористик хossalari.....	83
Д.Ф. Ганиева, М.Б. Маматкулова, Р.М. Давлатов. Улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств шерсти при модификации.....	86
С.С. Негматов, Т.У. Улмасов, Н.С. Абед, З.У. Махаммаджонов. Теоретическая прочность адгезионного взаимодействия адгезив и субстрат.....	90
Т.У. Улмасов, С.С. Негматов, Н.С. Абед, З.У. Махаммаджонов. Способы повышения адгезионной прочности полимерных композиционных материалов и покрытий на их основе.....	91