

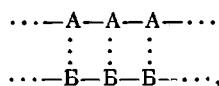
УДК 541.64:542.954:547(281.1+495.2)

**МАТРИЧНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МОЧЕВИНЫ И ФОРМАЛЬДЕГИДА  
И ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
НА ОСНОВЕ ЭТИХ КОНДЕНСАТОВ**

*Кузовлева О. Е., Этлис В. С., Шомина Ф. Н.,  
Давидович Г. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А.*

Исследовано влияние введения линейной макромолекулярной матрицы (полиакриловой кислоты) на поликонденсацию мочевины и формальдегида в водных средах и на свойства образующихся продуктов. Показано постепенное изменение характера продуктов по мере увеличения содержания поликислоты. Изучены структура, набухание в водных средах, механические свойства и характер термической деструкции полученных композиций на основе мочевино-формальдегидной смолы и полиакриловой кислоты. Показано, что все их свойства значительно отличаются от свойств индивидуальных компонентов. Результаты работы указывают на возможность получения поликомплексов на основе продуктов трехмерной поликонденсации при проведении ее в присутствии линейных макромолекулярных матриц.

Полимер-полимерные комплексы (поликомплексы) представляют собой новые полимерные материалы [1, 2]. Строение поликомплексов можно схематически изобразить следующим образом:



где А и Б — группировки в основных цепях или боковых группах макромолекул, способные взаимодействовать между собой. Поликомплексы могут быть получены смешением растворов исходных полимеров в общем растворителе или в результате матричных полиреакций [2]. В последнем случае образование поликомплекса происходит в процессе роста цепей одного из полимерных компонентов на макромолекулах-матрицах, заранее введенных в реакционную систему.

Матричная полиреакция дает возможность получения поликомплекса в случае, если для индивидуальных полимерных компонентов невозможно подобрать общий растворитель или если один из этих компонентов невозможно получить в растворимом состоянии (например, из-за трехмерной структуры). В качестве таких полимеров могут служить мочевино-формальдегидные смолы (МФС). Эти полимеры, содержащие группы  $\text{C}=\text{O}$  и  $-\text{NH}$ , могли бы взаимодействовать с поликарбоновыми кислотами подобно поливинилпирролидону, полиэтиленгликолю и другим полимерам [2]. Однако высокомолекулярные МФС нерастворимы, и поэтому если МФС способна взаимодействовать с поликарбоновыми кислотами, то их поликомплекс можно получить только в процессе поликонденсации мочевины и формальдегида (или растворимых олигомерных продуктов конденсации) в присутствии поликарбоновых кислот-матриц.

В настоящей работе нами изучена возможность получения таких поликомплексов на примере матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии поликарболовой кислоты (ПАК), а также исследованы некоторые свойства поликомплексов.

Использовали мочевину марки ч.д.а. и технический формалин марки ФМ (30–40%-ный раствор формальдегида в воде, содержание метанола 7–12%). Концентрацию формальдегида определяли методом оксимного титрования [3]. ПАК получали радикальной полимеризацией в воде ( $M_w=500\ 000$ ) и в хлороформе ( $M_w=800\ 000$ ).

Поликонденсацию мочевины и формальдегида в присутствии ПАК проводили в кислой водной среде при комнатной температуре, используя мочевину и формальдегид в эквимольном соотношении. Содержание ПАК варьировали от 0,005 до 2 осново-моля на 1 осново-моль МФС\*. Реакционные смеси требуемых концентраций готовили смешением растворов компонентов в соответствующей пропорции. При малом содержании ПАК для ускорения реакции добавляли HCl до pH 2,5–3,0. После перемешивания реакционную смесь оставляли в закрытом сосуде. В зависимости от суммарной исходной концентрации мономеров, концентрации ПАК и значения pH среды время реакции составляло от нескольких минут до нескольких часов или дней. Продукты реакции сушили сначала на воздухе при комнатной температуре, затем при 40–50° и наконец в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Структуру продуктов матричной поликонденсации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-35. Образцы получали методом хрупких сколов при температуре жидкого азота. Далее образцы обрабатывали по стандартной методике (оттенение осуществляли золотом).

Для изучения набухания использовали весовой метод. Относительную степень набухания  $q$  рассчитывали по формуле  $q = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$ , где  $m_0$  — масса сухого об-

разца,  $m$  — масса набухшего образца. Средние значения  $q$  определяли по результатам трех опытов, ошибка в определении не превышала 5%.

Механические свойства продуктов матричной поликонденсации изучали путем испытания их на сжатие под действием возрастающей нагрузки с постоянной скоростью деформирования 1  $\text{мм}/\text{мин}$  на приборе «Instron» по стандартной методике испытания микрообразцов. Образцы готовили в виде цилиндров диаметром  $d=0,480$ – $0,485$  и высотой  $h=0,95$ – $0,98\ \text{см}$  обработкой на фрезерном станке.

Исследование процесса термодеструкции проводили методом дифференциального термогравиметрического анализа на дериватографе в интервале температур 20–300°. Скорость линейного нагревания составляла 3 град/мин.

В работе [4] было показано, что при смешении разбавленных водных растворов ПАК и олигомерной МФС в кислых средах мгновенно образуется нерастворимый осадок поликомплекса МФС и ПАК. Этот продукт не удается растворить в щелочных средах и разделить на свободные ПАК и МФС. даже сразу после его образования, что указывает на быструю конденсацию олигомерной МФС на матрице ПАК (в специальных опытах было показано, что при тех же значениях pH-среды в отсутствие ПАК конденсация олигомерной МФС с образованием нерастворимого в воде продукта протекает значительно медленнее). В связи с этим можно полагать, что макромолекулы ПАК должны служить матрицами и при проведении поликонденсации мочевины и формалина, связывая олигомерные продукты этой конденсации в поликомплекс и контролируя дальнейший рост цепочек МФС.

Процесс конденсации мочевины и формальдегида в настоящей работе исследовали в разбавленных растворах — от 0,3 до 2,3 моль/л (1–7% формальдегида, 2–14% мочевины). Известно [5], что при таких низких концентрациях мономеров поликонденсация в кислой водной среде сопровождается расслоением системы на две фазы и продукты реакции выпадают в виде аморфного осадка. Сплошные, нерасслаивающиеся системы могут быть получены при суммарной концентрации мономеров выше 20%.

Проведение поликонденсации в присутствии ПАК значительно расширяет область концентраций мономеров, в которой поликонденсация не сопровождается расслоением системы на две макроскопические фазы, а протекает через стадию образования геля. Каждой исходной концентрации мономеров в растворе соответствует вполне определенная концентрация ПАК, выше которой система не расслаивается. Эта концентрация ПАК тем ниже,

\* Продукт конденсации при условии 100%-ной конверсии.

чем выше концентрация мономеров [4]. Область I на рис. 1 соответствует сплошным нерасслаивающимся гелям, область III — продуктам в виде осадка, в области II продукты реакции представляют собой гели, расслаивающиеся при перемешивании. В сухом виде продукты поликонденсации, относящиеся к области I (рис. 1), в зависимости от содержания ПАК представляют собой белые твердые продукты ( $\leq 0,1$  осново-моля ПАК на 1 ос-

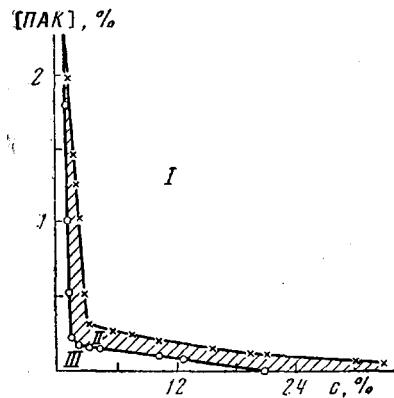


Рис. 1. Зависимость концентрации ПАК, необходимой для образования геля при поликонденсации мочевины и формальдегида в кислой среде, от суммарной исходной концентрации мономеров в растворе  $C$  при их эквимольном соотношении:

I — область сплошных нерасслаивающихся гелей, II — область гелей, расслаивающихся при перемешивании, III — область продуктов в виде осадка

ново-моль МФС) или бесцветные прозрачные стекла ( $\geq 0,2$  осново-моля ПАК на 1 осново-моль МФС).

Наблюдаемые изменения характера продуктов матричной поликонденсации по мере увеличения в них содержания ПАК можно особенно наглядно проследить по изменению их структуры методом растровой электронной микроскопии (рис. 2). Крупночешуйчатая структура чистой МФС (рис. 2, а) с введением небольших количеств ПАК изменяется, и при содержании ПАК 0,05 осново-моля на 1 осново-моль МФС наблюдается образование тяжей (рис. 2, б). Продукт с 0,1 осново-моля ПАК\* представляет собой уже однородный трехмерный каркас, сетку из сравнимых по величине узлов и тяжей (рис. 2, в). Заметно меняется при этом и механическая прочность образцов: если МФС, полученная в тех же условиях без ПАК, легко рассыпается в порошок, то продукты с содержанием ПАК 0,05—0,1 осново-моль уже достаточно прочны. Дальнейшее увеличение содержания ПАК, приводящее к стеклообразным продуктам, сопровождается, по-видимому, все большей фибрillизацией структуры, снижением пористости и увеличением плотности упаковки. Стеклообразные продукты выглядят под электронным микроскопом как сплошные тела, и сведений о более тонких особенностях структуры использованным методом получить не удается (рис. 2, г).

В хорошем соответствии с результатами по исследованию структуры продуктов матричной поликонденсации находятся данные по их набуханию в водных средах в широком интервале значений pH. При мольном соотношении МФС : ПАК = 1 : 0,1 образец практически не увеличивается в объеме, хотя масса его увеличивается примерно вдвое, т. е. поглощение воды в этом случае происходит благодаря наличию пор (пустот) в каркасной структуре, представленной на рис. 2, в. Стеклообразные продукты матричной поликонденсации (мольное соотношение ПАК : МФС  $\geq 0,2 : 1$ ) на-

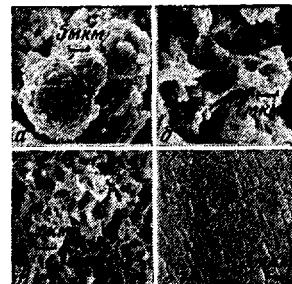


Рис. 2. Электронные микрофотографии продуктов поликонденсации:  
а — МФС; б — МФС : ПАК при мольном соотношении 1 : 0,05 (б), 1 : 0,1 (в) и 1 : 1 (г)

\* Здесь и далее содержание ПАК указывается числом ее осново-молей, приходящихся на 1 осново-моль МФС.

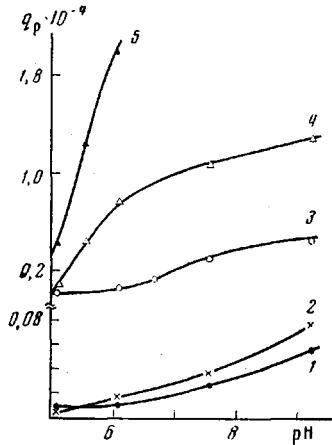


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость равновесной относительной степени набухания продуктов матричной поликонденсации в воде от значения pH; мольное отношение МФС : ПАК = 1 : 0,1 (1); 1 : 0,2 (2); 1 : 0,5 (3); 1 : 1 (4) и 1 : 2 (5)

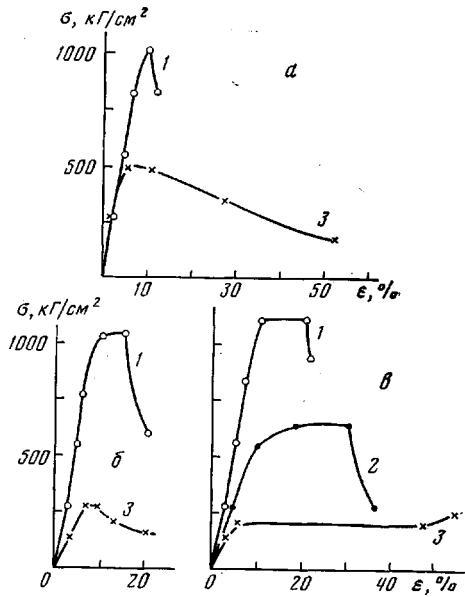


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительной деформации  $\epsilon$  от напряжения  $\sigma$  для продуктов матричной поликонденсации, полученных при мольном соотношении МФС : ПАК = 1 : 0,5 (а), 1 : 0,75 (б) и 1 : 1 (в); 1 — 20, 2 — 50, 3 — 90°

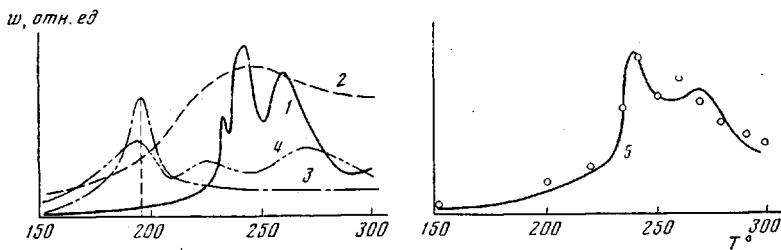


Рис. 5. Зависимость скорости потери веса  $w$  от температуры:

1 — МФС, 2 — ПАК, 3 — МФС : ПАК = 1 : 1, 4 — МФС : ПАК = 1 : 0,5, 5 — механическая смесь МФС — ПАК эквимольного состава (точки расчетаны по кривым 1 и 2)

бухают, увеличиваясь в объеме в 10—100 раз в зависимости от содержания ПАК и pH-среды (рис. 3). При этом образцы с содержанием ПАК вплоть до эквимольного (по отношению к МФС) сохраняют свою форму, и только при мольном соотношении МФС : ПАК = 1 : 2—1 : 10 они «растекаются», не образуя, однако, истинных растворов. Возрастание степени набухания образцов с повышением pH-среды связано, очевидно, с разрушением поликомплекса, так же как в случае поликомплексов поликарбоновых кислот с полиэтиленгликолем [6], поливинилпирролидоном [7], поливиниловым спиртом [8]. Так как при  $\text{pH} > 6$  подобные поликомплексы уже полностью разрушаются, то различия в степени набухания ПАК — МФС в щелочной среде связаны, по-видимому, с различной частотой пространственной сетки. Очень большие величины равновесного набухания (до  $\sim 10^4\%$ ) свидетельствуют о том, что частота этих сеток достаточно мала. Несмотря на большие величины равновесного набухания после длительного пребывания сильно измельченных набухших образцов в воде, в жидкой фазе практически не обнаружено ни ПАК, ни фрагментов МФС.

Как указывалось выше, при содержании ПАК $\leq 0,1$  осново-моля механическая прочность МФС, полученной в кислой среде, возрастает по мере введения в нее добавок ПАК, что находится в хорошем соответствии с изменениями в структуре таких продуктов. Стеклообразные продукты матричной поликонденсации с содержанием  $\geq 0,2$  осново-моля ПАК на 1 осново-моль МФС обладают характерными для полимерных стекол деформационными свойствами. На рис. 4 представлены зависимости относительной деформации при сжатии  $\varepsilon$  от напряжения  $\sigma$  для трех продуктов матричной поликонденсации с содержанием 0,5; 0,75; 1,0 осново-молей ПАК на 1 осново-моль МФС при различных температурах. Из рис. 4 видно, что образцы с содержанием более 0,75 осново-молия ПАК на 1 осново-моль МФС способны деформироваться без разрушения на величину до 20%. Прочностные характеристики (разрушающее напряжение для хрупких образцов, предел вынужденной эластичности, деформация к моменту разрушения) при комнатной температуре возрастают по мере увеличения относительного содержания ПАК в продуктах матричной поликонденсации (рис. 4). На этом же рисунке можно наблюдать понижение предела вынужденной эластичности при повышении температуры, причем это понижение в интервале 20—90° наибольшее у продукта с эквимольным соотношением МФС:ПАК. Таким образом, продукты матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на ПАК проявляют деформационные свойства, не характерные для индивидуальных полимерных компонентов (ПАК и МФС), но присущие многим стеклообразным полимерам, в том числе не сильно спищим смолам (например, эпоксидным композициям [9]).

Изучение термической деструкции показало, что характер процессов, происходящих при нагревании продуктов матричной поликонденсации, также отличается от процессов в индивидуальных полимерных компонентах и в их механической смеси. На рис. 5 представлены зависимости скорости потери веса  $w$  от температуры (данные дифференциального термогравиметрического анализа). Видно, что максимум скорости разложения чистой МФС, ПАК и их механической смеси эквимольного состава (кривые 1, 2 и 5 соответственно) лежит в области температур 230—270°, при которых в МФС, как известно [5], происходит разрыв связей C—N в мочевинных фрагментах, а в ПАК — образование ангидридных звеньев наряду с декарбоксилированием [10]. На рис. 5 точками обозначена рассчитанная из кривых 1 и 2 (при условии независимости превращений в ПАК и МФС) зависимость для механической смеси МФС — ПАК эквимольного состава (расчет по формуле  $w_{\text{см}} = (w_{\text{ПАК}} + w_{\text{МФС}})/2$ ), которая хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью (кривая 5), т. е. в механической смеси МФС — ПАК процессы термодеструкции идут независимо (взаимовлияния компонентов не наблюдается). При термодеструкции продукта матричной поликонденсации с эквимольным соотношением МФС:ПАК (кривая 3) максимум скорости потери веса сдвигается до более низкой температуры (~200°), а пики в области 230—270° отсутствуют. При содержании ПАК в продуктах матричной поликонденсации, меньшем эквимольного (кривая 4), на термогравиметрической кривой присутствуют одновременно пики при 200 и 230—270°. Этот факт указывает на наличие свободной (не связанной в поликомплекс) МФС в продуктах с содержанием ПАК, меньшем эквимольного, и практически полное ее связывание при эквимольном соотношении МФС:ПАК. При содержании ПАК, большем эквимольного, пик при 230—270° появляется снова и обусловлен, по-видимому, процессами, протекающими в не связанных в поликомплекс фрагментах ПАК.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что поликомплекс, образующийся при матричной поликонденсации мочевины и формалина, характеризуется составом 1 : 1 в расчете на моль звеньев.

Реакции в поликомплексе, сопровождающиеся потерей массы в области 200°, составляют предмет дальнейших исследований.

Таким образом, результаты настоящей работы демонстрируют возможность получения поликомплексов на основе продуктов трехмерной поликонденсации при проведении ее в присутствии линейных полимеров-матриц.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. С. Лодыгиной за проведение механических испытаний.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
17 IX 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 251.
2. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, Высокомолек. соед., A21, 243, 1979.
3. А. П. Григорьев, О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии пластических масс, «Высшая школа», ч. 2, 1977, стр. 22.
4. О. Е. Кузовлева, В. С. Эглис, Ф. Н. Шомина, Г. Н. Давидович, А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, ВИНИТИ, Деп. № 325-79, 1979.
5. З. Вирнша, Я. Бжезиньский, Аминопластины, «Химия», 1973, стр. 53, 57.
6. F. E. Bailey, R. D. Lundberg, R. W. Callard, J. Polymer Sci., A2, 845, 1964.
7. J. Neel, Compt. rend., 250, 1052, 1960.
8. H. Kawakami, K. Kawashima, Chem. High Polymer, 17, 273, 1960.
9. А. Д. Бернацкий, А. А. Никишин, Э. П. Донцова, Е. Э. Зaborовская, В. И. Николайчик, Сб. Физикохимия и механика ориентированных стеклопластиков, «Наука», 1967, стр. 129.
10. F. X. Roux, Europ. Polymer J., 9, 815, 1973.

---

#### MATRIX CONDENSATION OF UREA AND FORMALDEHYDE AND POLYMER-POLYMER COMPLEXES ON THE BASIS OF THESE CONDENSATES

*Kuzovleva O. Ye., Etlis V. S., Shomina F. N., Davidovich G. N.,  
Papisov I. M., Kabanov V. A.*

#### Summary

The influence of introducing of linear macromolecular matrix (polyacrylic acid) on the polycondensation of urea and formaldehyde in aqueous media and on the properties of products has been studied. The gradual change of the products character with an increase of polyacid content was shown. The formation of the new polycomplex: urea-formaldehyde resin/polyacrylic acid was proved by IR-spectroscopy. The structure, swelling in aqueous media, mechanical properties and the thermal degradation of these polycomplexes were studied. The essential difference between their properties and the properties of individual components was shown. The possibility of obtaining the polycomplexes on the basis of products of three-dimensional polycondensation in the presence of linear macromolecular matrice was demonstrated.

---