

2	Zn ²⁺				
	2	16,13	0,90	21,00	3,15
	3	12,30	1,60	25,60	1,42
3	Cr ³⁺	4	10,70	0,90	18,20
		2	1,0	0,5	2,5
		3	0,7	0,6	0,8
4	Mn ²⁺	4	0,7	0,2	0,2
		2	4,30	0	1,00
		3	4,80	0	1,80
5	Na ⁺	4	2,10	0	1,50
		2	33,5	7,9	24,2
		3	15,1	10,1	22,5
6	Mg ²⁺	4	20,2	11,7	15,0
		2	3,60	18,00	5,49
		3	5,60	22,10	12,50
		4	6,10	23,20	9,45

Выводы

Таким образом, экспериментально полученные коэффициенты распределения Fe, Co, Ni из модельного раствора, солевой состав которого аналогичен солевому составу цхалтубской минеральной воды, при различных рН на Н-форме катионита КУ-2, Н-форме амфолита АНКБ-2 и Н – форме анионита АН-31, а также сравнительные данные относительно степени концентрирования на ионитах КУ-2 и АНКБ-2 могут быть использованы для определения оптимальных условий хроматографического концентрирования названных микроэлементов.

На основании полученных экспериментальных результатов можно констатировать, что амфолит АНКБ-2 при рН анализируемого раствора, равном 2–3, и количестве пропускаемой воды, равном 5–15л на 1г адсорбента (1–3л на 0,2г адсорбента), позволяет с наибольшей полнотой сорбировать микроэлементы Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, (Co²⁺ не был обнаружен ни в одной воде) из минеральных вод и концентрировать их при этом в 40–120раз.

ЛИТЕРАТУРА

58. Еременко В.Я. Гидрохимические материалы. Т.36. 1964. с. – 125-133
59. Ольшанова К.М., Потапова М.А.Руководство по ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. – М.: Химия.1965. 55с.
60. Гогичаишвили Б.А., Буадзе Е.П. Известия Академии наук Грузии, Т.30. 2004, №3-4. – с. 221-225

Надійшла 15.07.2008

УДК 685.31.03:541.185.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

М.М. ШАЛАМБЕРИДЗЕ, Н.З. ЛОМТАДЗЕ, М.Г. ГРДЗЕЛИДЗЕ

Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

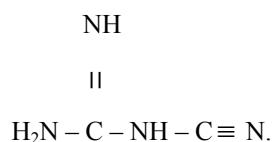
В статье изложен процесс структурирования уретановых полимеров на основе сложных полиэфиров марки УК-1 (продукт взаимодействия полибутиленгликольадинината, 2,4-толуилендиизоцианата и низкомолекулярного гликоля 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи) Российского производства и импортного каучука десмоколл-400 фирмы «Bayer» с латентным отвердителем (дициандиамид). Предложен механизм реакции структурирования уретановых полимеров на основе скрытого отвердителя

Обувные полиуретановые клеевые композиции используются в виде двухкомпонентных составов. В качестве второго компонента используют изоцианатсодержащие отвердители. Введение отвердителей способствует улучшению адгезионных и когезионных свойств клея, повышает прочность и термическую устойчивость клеевых соединений [1–6]. При введении изоцианатных отвердителей в раствор клея происходит химическая реакция между уретановыми и NCO-группами полиизоцианата, в результате чего происходит процесс структурирования линейных уретановых полимеров. Жизнеспособность клея после введения изоцианатных отвердителей не превышает 4–6 ч, наблюдается постепенное повышение вязкости клея и уменьшение прочности клеевых соединений. В производственных условиях это связано с большими потерями дорогостоящих уретановых каучуков и растворителей [7,8].

Постановка задачи

Вышеуказанные недостатки можно устранить путем замены изоцианатных отвердителей на латентные (скрытые отвердители – это вещество, проявляющее свою активность при повышенных температурах), что позволяет не только увеличить жизнеспособность, но и сохранить технологическую вязкость растворов клея при длительном хранении.

В качестве латентного отвердителя был выбран дициандиамид (ДЦДА), структурная формула которого имеет следующий вид:



ДЦДА представляет собой соединение амфотерного характера. При нормальных условиях константа его кислотной диссоциации равна $6 \cdot 10^{-15}$, а основной $3 \cdot 10^{-15}$. Температура диссоциации ДЦДА составляет 90–110°C, при этом происходит образование основно-кислотных групп, которые при взаимодействии линейными уретановыми полимерами могут вызывать процесс структурирования.

В качестве основы обувного полиуретанового клея использовали уретановые каучуки на основе сложных полиэфиров марки УК-1 (продукт взаимодействия полибутиленгликольадинината, 2,4 – толуилендиизоцианата и низкомолекулярного гликоля 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи) Российского производства и импортный каучук десмоколл – 400 фирмы «Bayer».

Методы исследования

Для определения механизма реакции структурирования линейных уретановых полимеров с латентным отвердителем использовали метод ИК-спектроскопии, который дает возможность выяснить, за счет каких функциональных групп происходит процесс образования поперечных химических сшивок, а также установить структурную формулу пространственных уретановых полимеров.

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены ИК-спектрограммы уретановых каучуков с латентным отвердителем без предварительной термоактивации клеевых пленок. При рассмотрении спектров ДЦДА и уретановых каучуков на основе сложных полиэфиров обращают на себя внимание полосы поглощения 3330 см^{-1} и 3110 см^{-1} , относящиеся к поглощению $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ и $=\text{NH}$ групп, характеризующие валентные колебания N–H связи латентного отвердителя. Полоса поглощения 2180 см^{-1} характеризует валентные колебания только цианогруппы $-\text{C}\equiv\text{N}$ дициандиамида. Полоса поглощения в области 1640 см^{-1} относится к ассоциированным группам вторичных аминов $=\text{C}=\text{NH}$, а полоса поглощения 1140 см^{-1} характеризует валентные колебания связи $\equiv\text{C}-\text{N}=\text{}$ отвердителя.

На рисунке представлены спектрограммы линейных уретановых каучуков УК-1 (кривая 1) и десмоколл – 400 (кривая 2). Данные каучуки относятся к уретановым полимерам на основе сложных полиэфиров. Для полимеров этого класса наиболее важными и характерными являются следующие спектральные частоты: 3330 см^{-1} – полоса поглощения, характеризующая валентные колебания $-\text{NH}-$ связей в составе уретановой группировки; 1690 см^{-1} – амид I, эта полоса характеризует деформационное колебание $-\text{NH}-$ группы, осложненное валентными колебаниями карбонильной группы $=\text{C}=\text{O}$; 1550 см^{-1} – амид II, эта полоса поглощения обусловлена сложным колебанием, при котором плоское деформационное колебание $-\text{NH}-$ группы связано с валентным колебанием $\equiv\text{C}-\text{N}=\text{}$; 1265 см^{-1} – амид III, эта полоса поглощения обусловлена плоскостными $-\text{NH}-$ деформационными и валентными колебаниями $\equiv\text{C}-\text{N}=\text{}$ связи; 3110 см^{-1} – фемирезонанс $-\text{NH}-$ валентного колебания с обертоном амид II; в спектрах полиуретанов в области 645 см^{-1} наблюдается полоса, характеризующая неплоскостное деформационное колебание $-\text{NH}-$ группы амид V; полоса поглощения в области 1140 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\equiv\text{C}-\text{N}=\text{}$ группы.

Уретановая группировка и полиуретаны на основе сложных полиэфиров включают в себя сложноэфирный фрагмент. В области 1722 см^{-1} есть сильная полоса поглощения, которая характеризует валентные колебания $=\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы. В спектрах сложных полиэфиров, кроме вышеуказанных, всегда наблюдаются три полосы поглощения в области 1215 см^{-1} , 1070 см^{-1} и 780 см^{-1} . Две из них (1215 см^{-1} и 780 см^{-1}), обладают большой интенсивностью, обычно их относят к деформационным колебаниям сложноэфирной группы. Частота этих полос поглощения сравнительно постоянна в пределах одной группы соединений. Вторую полосу с меньшей интенсивностью в области 1070 см^{-1} связывают с валентным симметричным колебанием $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$ группировки.

Полоса поглощения 965 см^{-1} характеризует сложное плоскостное колебание скелета $-\text{NHCOO}-$, то есть характеризует колебание уретановой группы.

В спектрах полиуретанов в области 1445 см^{-1} наблюдается полоса поглощения средней интенсивности, которая является результатом взаимодействия асимметрического колебания фрагментов $=\text{N}-\text{C}\equiv$ с деформационным колебанием $-\text{NH}-$ группы.

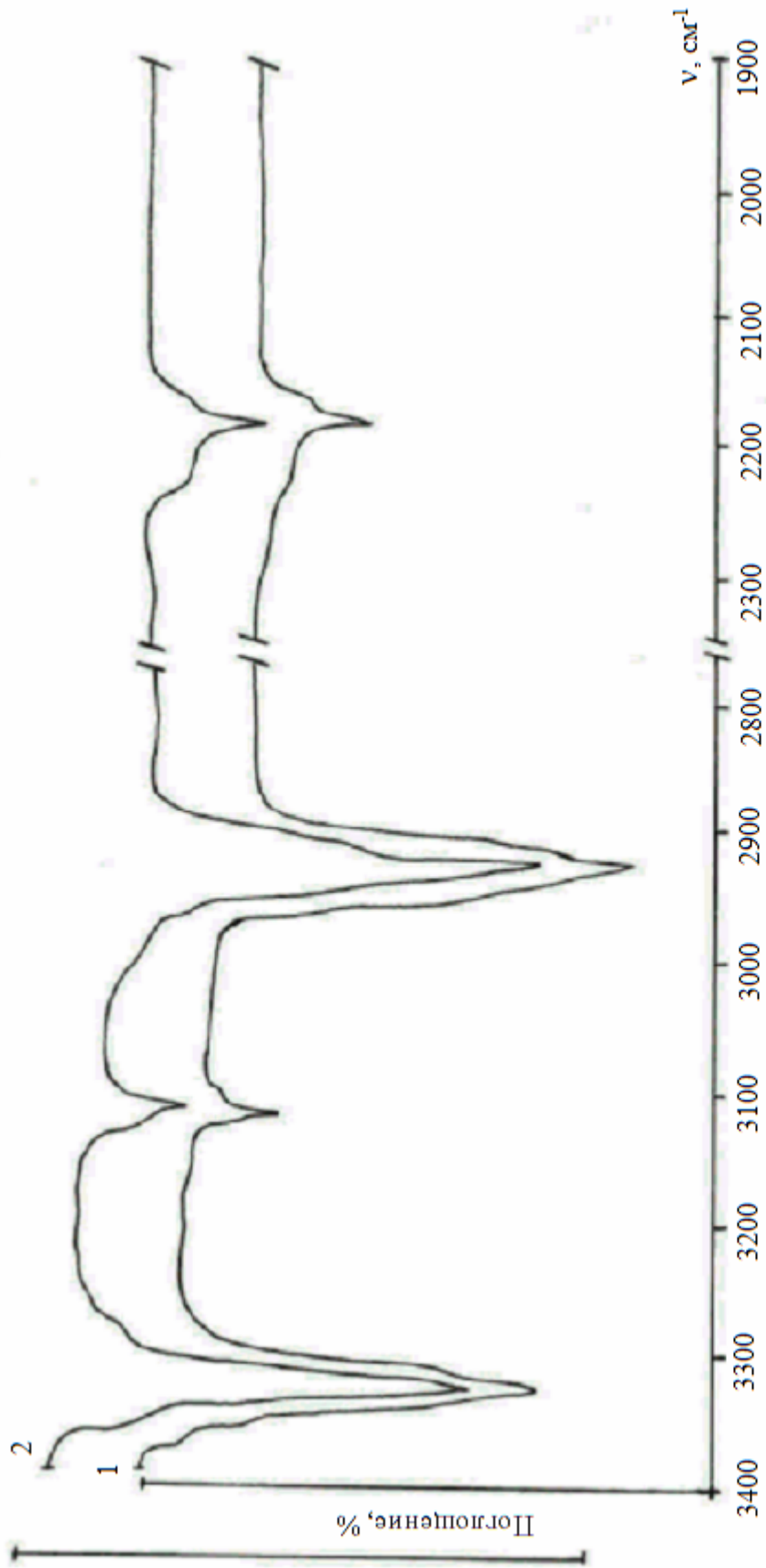
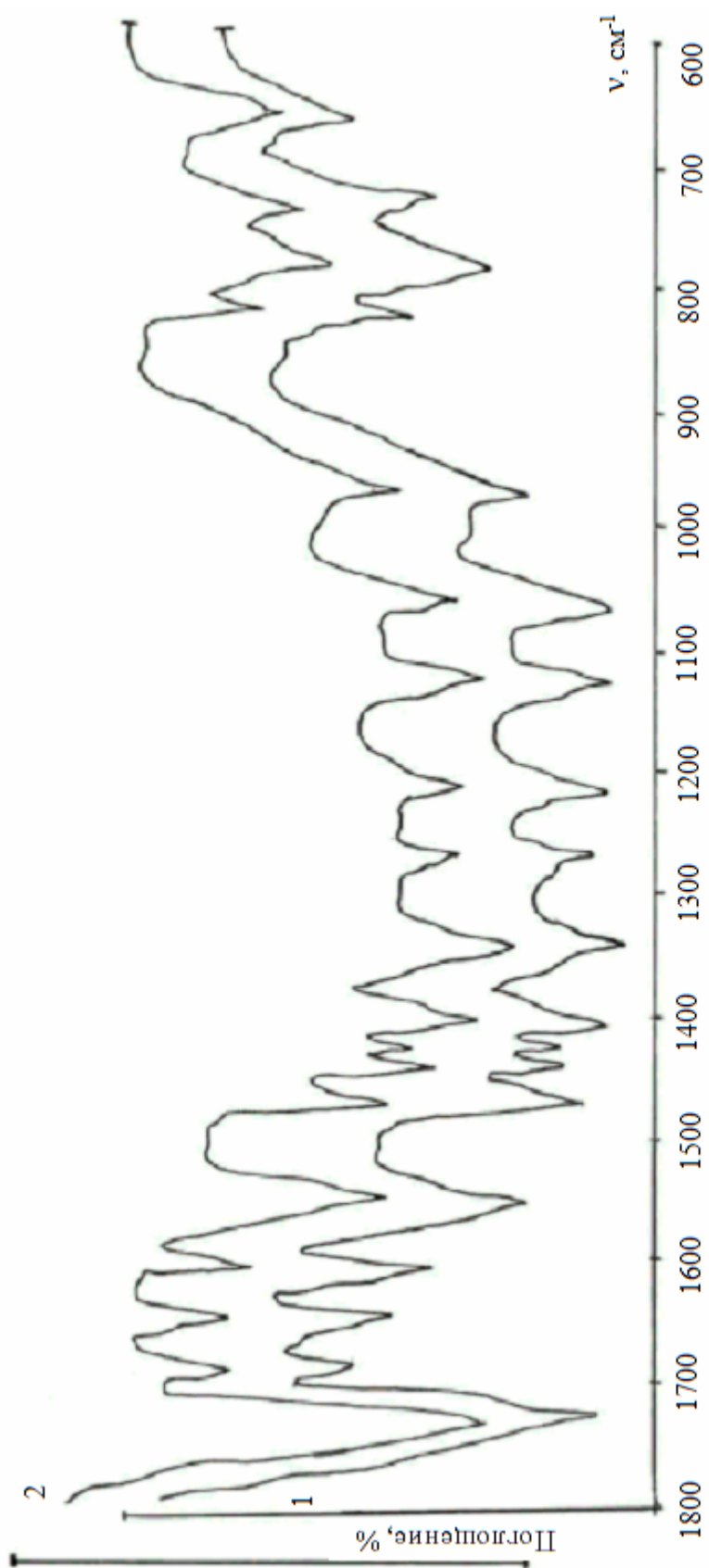


Рис. а. ИК – спектрограммы полиуретановых клеевых пленок с латентным отвердителем без предварительной термоактивации.
 1 – каучук УК-1; 2 – каучук Десмоколл-400.



Продолжение Рис. а.

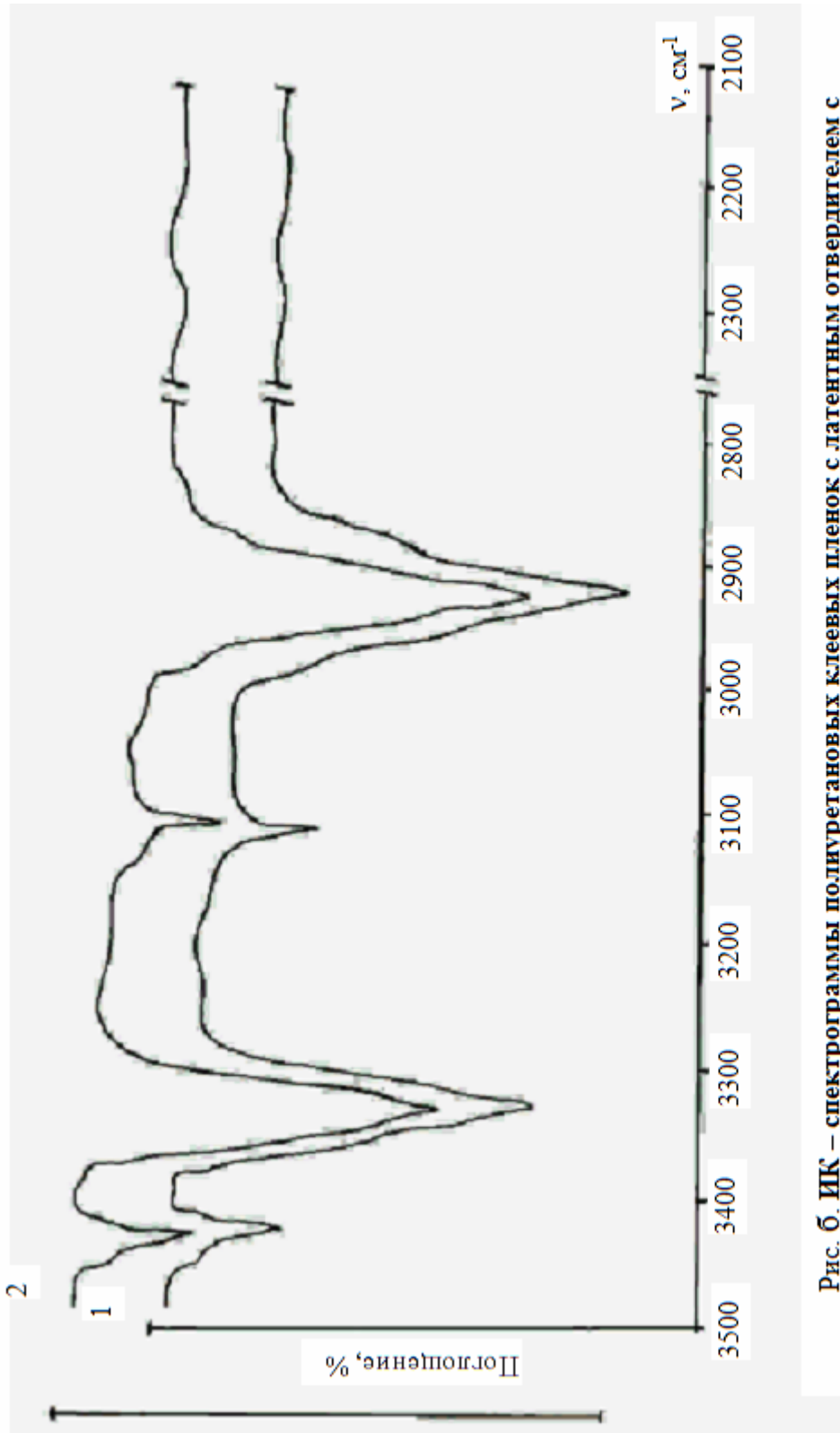
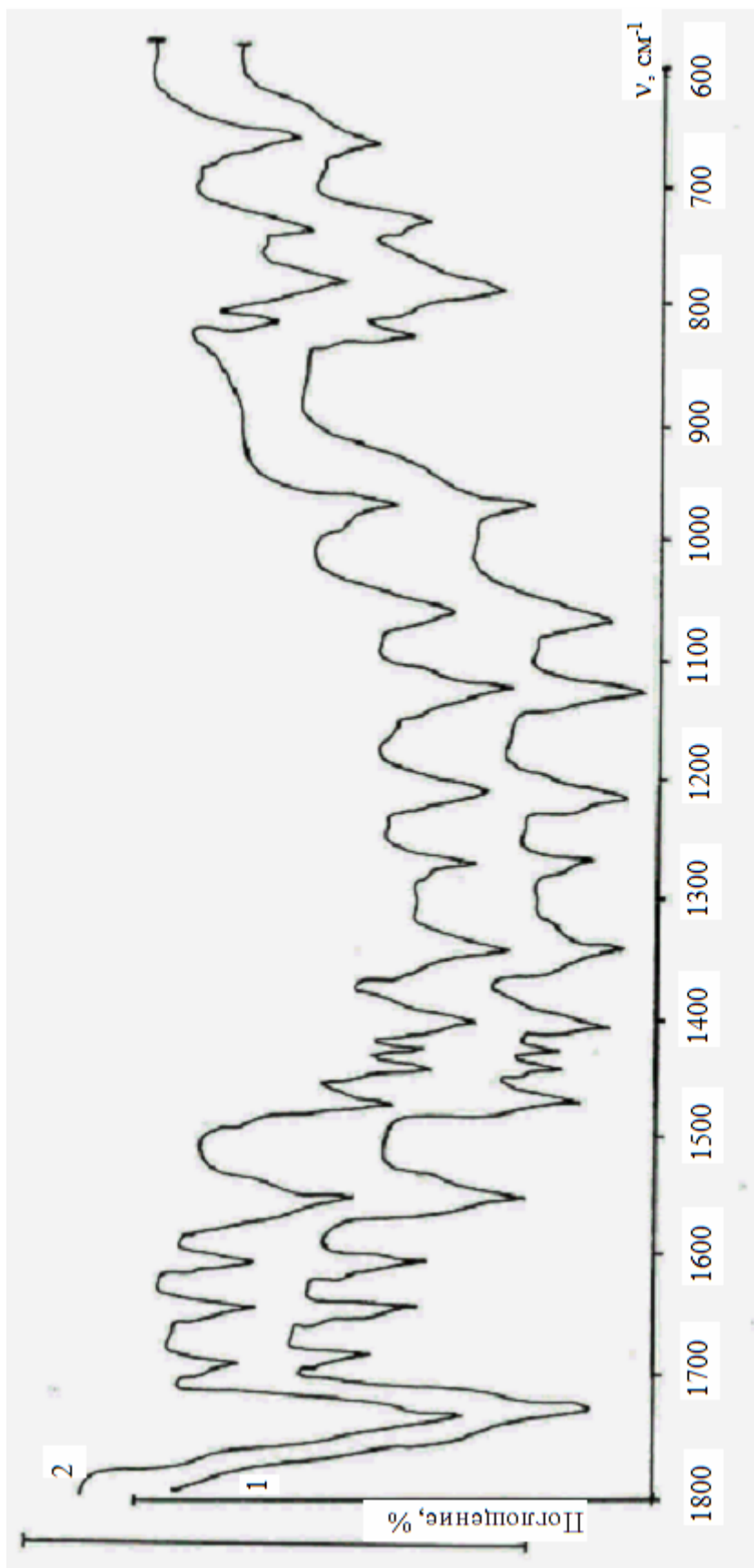


Рис. б. ИК – спектрограммы полиуретановых клеевых пленок с латентным отвердителем с предварительной термоактивацией.
 1 – каучук УК-1; 2 – каучук Десмоколл-400.



Продолжение рис. б.

Полоса поглощения 1405 см^{-1} относится к сложным плоскостным деформационным колебаниям $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-$ группировки.

Кроме вышеуказанных полос поглощения, в ИК-спектрах полиуретанов наблюдаются колебания $-\text{CH}_2-$ групп: полоса поглощения $2920 - 2940 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям $-\text{CH}_2-$ группы, полоса поглощения 1465 см^{-1} относится к ножничным колебаниям $-\text{CH}_2-$ группы, полоса поглощения 1340 см^{-1} относится к вверным колебаниям $-\text{CH}_2-$ группы в группировке $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$.

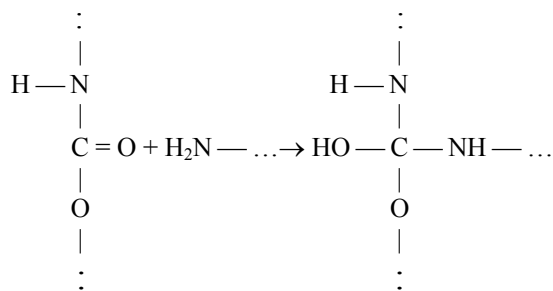
Из полос поглощения 830 см^{-1} и 740 см^{-1} первая относится к маятниковым колебаниям $-\text{CH}_2-$ группы в группировке $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$, вторая к маятниковым колебаниям $-\text{CH}_2-$ группы.

Кроме того, в ИК-спектрограмме выделяются еще две полосы поглощения в области 1420 см^{-1} и 1600 см^{-1} , которые относятся к сложным деформационным колебаниям бензольного кольца [9, 10].

На рис. 2 представлены ИК-спектрограммы уретановых каучуков с латентным отвердителем после термоактивации (перед склеиванием низа обуви в обязательном порядке происходит термоактивация клеевых пленок при температуре $90-110^\circ\text{C}$).

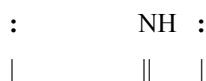
Как показали термические методы исследования (ДТА и ТГА), процесс образования основно-кислотных групп латентного отвердителя и соответственно отверждения линейных уретановых полимеров происходит при температуре $90-110^\circ\text{C}$. Поэтому при термоактивации соблюдали данный температурный режим [10-11].

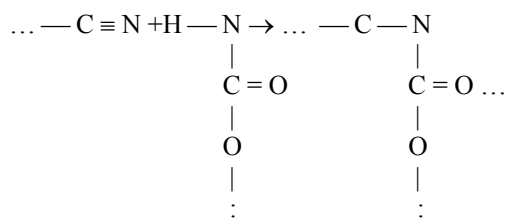
После термоактивации клеевых пленок с латентным отвердителем на спектрограммах в высокочастотной области появляется новая полоса поглощения 3415 см^{-1} . По всей вероятности, она связана с валентными колебаниями связанных $-\text{OH}$ групп. Наблюдается также уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 1722 см^{-1} и некоторое увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1215 см^{-1} и 1140 см^{-1} . Так как процесс структурирования линейных уретановых каучуков происходит только по жестким уретановым группам [9,10], то появление гидроксильных групп является результатом взаимодействия $-\text{NH}_2$ аминогрупп отвердителя с карбонильной группой уретанового фрагмента:



Небольшие изменения в полосах поглощения 1722 см^{-1} , 1215 см^{-1} и 1140 см^{-1} связаны с появлением гидроксильных групп и образованием связей $\text{HO}-\text{C}-\text{NH}-$.

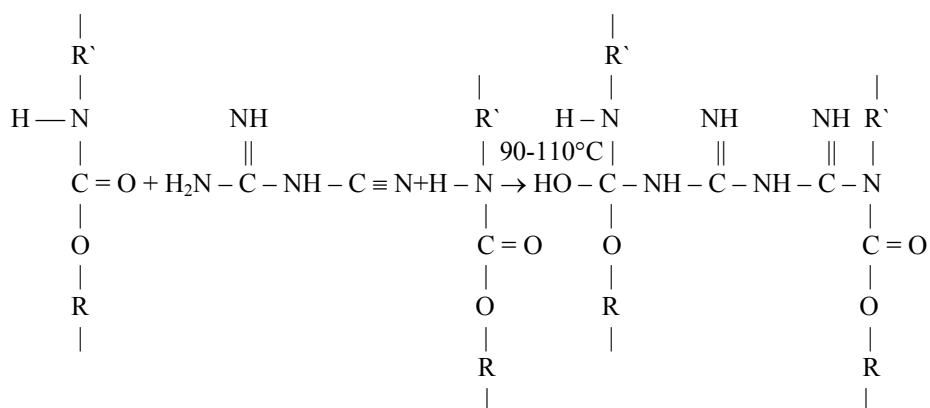
С другой стороны, на спектрограммах исчезает полоса поглощения в области 2180 см^{-1} и увеличивается интенсивность полос поглощения в области 1640 см^{-1} и 1140 см^{-1} . Это является результатом взаимодействия цианогруппы $-\text{C}\equiv\text{N}$ латентного отвердителя $-\text{NH}-$ группами уретанового каучука:





Происходит исчезновение $-\text{C} \equiv \text{N}$ (цианогруппы) и появление новой группы $\text{NH}=\text{C}=\text{N}-$, что и подтверждается увеличением интенсивности полосы поглощения в области 1640 см^{-1} и 1140 см^{-1} .

Исходя из вышесказанного, общую схему процесса структурирования уретановых каучуков с латентным отвердителем можно представить следующим образом:



При переходе от линейной структуры к трехмерной наблюдается изменение в области частот, характеризующих колебания $-\text{NH}-$ групп, участвующих в образовании водородных связей. При этом полоса поглощения $-\text{NH}-$ групп смещается в сторону низкочастотной области (от 3330 см^{-1} к 3325 см^{-1}), в то время как полоса амид V сдвигается в высокочастотную область спектра (от 645 см^{-1} к 650 см^{-1}). Такие изменения характеризуют упрочнение водородных связей, которое связано с уплотнением пространственной сетки полимеров.

Выводы

Таким образом, методом ИК-спектроскопии выявлено, за счет каких функциональных групп происходит процесс сшивания линейных уретановых полимеров с латентным отвердителем ДЦДА, а также представлен механизм реакции структурирования. При использовании латентных отвердителей в полиуретановых клеевых композициях образуются высокопрочные клеевые швы и изделия становятся более надежными и стабильными при эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

62. Басин В.Е. Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1982. 207с.
63. Вакула В.Л., Притикин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. – М.: Химия, 1984. 221с.
64. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. – К, Наукова думка. – 1970. – 278 с.
65. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. – К, Наукова думка: 1979. – 220 с.
66. Бьюист Дж. Композиционные материалы на основе полиуретанов. – М.: Химия, 1982, – 237 с.

67. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 1968. – 470с.
68. Технология производства обуви. Ч. VII. Рецептура клеев, отделочных и вспомогательных материалов. Методы приготовления и применения. – М.: ЦНИИТЭИ легпром, 1989. – с. 10-13.
69. Морозова Л.П. Обувные клеи. – М.: Легкая и пищевая промышленность. 1983. – 128 с.
70. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ – ИК – ЯМР – и масс-спектропии в органической химии. – М.: Узд-во МГУ, 1979. – 220 с.
71. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 247 с.
72. Шаламберидзе М.М., Чесунова А.Г., Васенин Р.М., Кузин С.К. Исследование процесса структурирования двухкомпонентных полиуретановых клеев // Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1990, № 5. – с.58–61.
73. Шаламберидзе М.М., Чесунова А.Г., Васенин Р.М. Совершенствование технологических свойств полиуретановых клеев при введении латентных отвердителей// Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1989, № 4. – с.28–30.

Надійшла 19.09.2008