

УДК 665:664.3

МОРФОЛОГИЯ СТРУКТУРНО- ОКРАШЕННОЙ ПОЛИМЕТИЛЕН- МОЧЕВИНЫ

В.З. Маслош

Доктор технических наук, профессор, заведующий
кафедрой*
Контактный тел.: (06453)7-64-14
E-mail contact@rfvnu.lg.ua

И.А. Островерхова

Аспирант*
*Кафедра технологии высокомолекулярных
соединений**

О.В. Маслош

Кандидат химических наук, доцент
Кафедра экономики**

**Институт химических технологий Восточноукраинского
национального университета им. В.Даля
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганской обл., Украина,
93000

*Вивчена морфологія поліметиленсечо-
вини. Показано, що модифіковані зразки є
аморфно-кристалічними системами*

*Ключові слова – поліметиленсечовина,
модифікація, активний барвник*

*Изучена морфология полиметиленмо-
чевины. Показано, что модифицированные
образцы являются аморфно-кристалличе-
скими системами*

*Ключевые слова - полиметиленмочевина,
модификация, активный краситель*

*Morphology of polymetilenurea is studied.
It is shown that the modified samples are amor-
phous-crystalline systems*

*Keywords - polymetilenurea, modification,
active dye*

1. Введение

Продукты конденсации мочевины и формальдегида занимают важное место в химической промышленности. Особое значение имеют мочевиноформальдегидные смолы, которые находят широкое применение как клея для изготовления древесно-стружечных и древесно-волоконистых плит, фанеры, в металлургической и легкой промышленности. В специальной литературе достаточно хорошо описаны механизм реакций взаимодействия мочевины и формальдегида, строение мочевиноформальдегидных смол, влияние технологических факторов на свойства готового продукта.

Особое место среди продуктов взаимодействия мочевины и формальдегида занимает полиметиленмочевина, которая обладает рядом уникальных свойств и имеет большие перспективы по своему использованию. Если по химизму получения и строению полиметиленмочевины имеется достаточно полная информация, то по морфологии полиметиленмочевин имеются только несколько публикаций [1,2], а по морфологии структурно окрашенных мочевины такие данные отсутствуют.

Целью данной работы является изучение морфологии структурно окрашенных полиметиленмочевин.

2. Объекты исследований

Объектами исследований служили полиметиленмочевина линейного строения со степенью полимеризации 6, которая получена методом поликонденсации мочевины и формальдегида при их мольном соотношении 1 : 1, а также структурно-окрашенная полиметиленмочевина линейного строения со степенью полимеризации 6. Последние получены путем ацилирования триазиновыми красителями (марки Реакол) избытком мочевины с последующей поликонденсацией с формальдегидом.

3. Методика исследований

Морфологию строения полиметиленмочевины (ПММ) изучали методом широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей с помощью рентгеновского рефрактометра ДРОН-4-07, рентгеновская схема которого выполнена для исследования образцов полимеров по методу Дебая-Шерера [3].

Исследование микрогетерогенного состояния ПММ изучали методом малоуглового рассеивания рентгеновских лучей с помощью малоугловой рент-

геновской камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией первичного рентгеновского луча по методу Кратки и соблюдением условий бесконечной высоты первичного рентгеновского луча [4].

4. Обсуждение результатов

Профили широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей полиметилемочевины приведены на рис. 1.

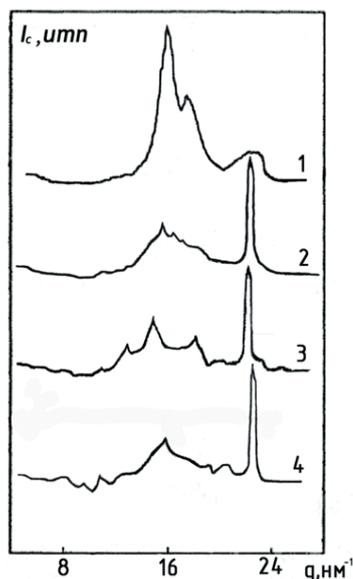


Рис. 1. Профили широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей ПММ:

1. линейного строения;
2. линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом красным М;
3. линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом морским синим ВТ;
4. линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом чёрным НН

Анализ профилей широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей образцов ПММ показывает, что все они являются аморфно-кристаллическими системами, кристаллическая структура которых зависит от их состава.

Оценку размеров кристаллитов (ξ) выполняли по уравнению Шерера [4]

$$\xi = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

где: λ - длина волны характеристичного рентгеновского излучения.

β - угловая полуширина основных дифракционных максимумов.

Основной дифракционный максимум на профиле рассеивания - q_m .

$(q_m = 2\pi/\lambda) \sin\theta$ характеризует кристаллическую структуру ПММ.

Для ПММ линейного строения $q_m = 15,65 \text{ nm}^{-1}$, для окрашенных образцов $q_m = 23,08 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 1). Структурные параметры модифицированных и не модифицированных образцов ПММ линейного строения приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Наименование образцов	ξ , нм	Q, отн. ед.	Ic
1.	ПММ линейного строения.	4,20	1,37	14,31
2.	ПММ линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом красным М	5,13	1,21	13,07
3.	ПММ линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом морским синим ВТ	4,93	1,22	12,81
4.	ПММ линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом чёрным НН	5,08	1,23	12,88

Как видно из табл. 1, размер кристаллитов ПММ линейного строения меньше, чем у структурно-окрашенной полиметилемочевины.

Структурное окрашивание триазиновыми красителями вызывает частичное увеличение размеров кристаллитов. Значительная разница размеров кристаллитов ПММ не окрашенного линейного и окрашенных образцов объясняется, по-видимому, смешевым характером структурно-окрашенного ПММ, которые объединяются указанным выше основным дифракционным максимумом на профиле рассеивания $q_m = 16,5 \text{ nm}^{-1}$.

Микрогетерогенное состояние структуры ПММ оценено, исходя из профилей малоуглового рассеивания рентгеновских лучей, которые приведены на рис. 2.

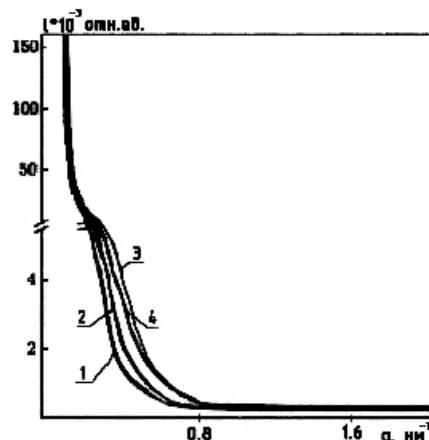


Рис. 2. Профили малоуглового рассеивания рентгеновских лучей:

1. ПММ линейного строения;
2. ПММ линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом красным М;
3. ПММ линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом морским синим ВТ;
4. ПММ линейного строения, модифицированная активным красителем Реаколом чёрным НН

Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность рассеивания ПММ линейного строения выше, чем у структурно-окрашенной ПММ линейного строения, что свидетельствует о более высоком уровне гетерогенности у ПММ линейного строения.

Качественную оценку уровня микрогетерогенности ПММ дает значение инварианты рассеивания Q .

$$Q = \frac{\int_0^{\infty} I^2 \cdot q^2}{(q)dy}$$

которая характеризует интегральную интенсивность малоуглового рассеивания и является пропорциональным среднеквадратичному значению электронной плотности

$$\Delta\rho = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot (\rho_1 - \rho_2)^2$$

где: φ_1, φ_2 – объемная доля τ фазы в двухфазной полимерной системе;

ρ_1, ρ_2 – электронная плотность τ фазы в двухфазной полимерной системе.

Как видно из табл. 1, уровень гетерогенности структурно-окрашенной ПММ выше ПММ линейного строения.

О размере микрообластей гетерогенности, существующих в объеме ПММ, позволяет судить величина «расстояние когерентности» (I_c), которая непосредственно связана со средним размером микрообластей гетерогенности I_1 и I_2 , которые отличаются величиной локальной электронной плотности [5]. Значения I_c получали из уравнения:

$$I_c = \frac{\int_0^{\infty} I(q) dq}{\int_0^{\infty} I(q) q dq}$$

где: $I(q)$ – интенсивность рассеивания без коллимационной погрешности [5].

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют, что размер микрообластей гетерогенности в объеме ПММ линейного строения больший, чем у структурно-окрашенного ПММ линейного строения.

Литература

1. Ю. Ю. Керча, О. В. Маслош, В. В. Котова, Д. В. Маслош, В. І. Штемпель. Особливості формування морфології сечовино-формальдегідних олігомерів при їх модифікації оксидом цинку. Доповіді НАН України. 2003. № 5. с. 136-141.
2. Ю. Ю. Керча, О. В. Маслош, В. В. Котова, Д. В. Маслош, В. І. Штемпель. Структура та властивості модифікованих сечовино-формальдегідних олігомерів. Полімерний журнал. 2004. т. 26. № 1. с. 21-25.
3. Рентгенографические методы исследований полимеров,- Киев: Наук. Думка Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Круглюк Н. Е, 1982.- 296с.
4. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. I., Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of a standart sample // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – 21, No 1. – P. 24-34.
5. Рентгенографические методы исследований полимеров,- Киев: Наук. Думка Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Круглюк Н. Е, 1982.- 296с.