

УДК 541.64:543.422.23

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ ЛИНЕЙНО-РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ
МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C**

*И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман,
Б. М. Аришава, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман*

Разработан метод определения строения мочевино-формальдегидных смол по спектрам ЯМР ^{13}C . Отнесение сигналов сделано по спектрам ряда модельных соединений и по зависимости спектра от соотношения мочевина/формальдегид и длительности реакции. Сигналам в спектре отвечают метиленовые и метиленэфирные мостики в линейной цепи и у разветвлений, метоксиметиленовые группы, остатки тетра-, три-, ди- и моносзамещенной мочевины и свободная мочевина, свободный метанол, свободный формальдегид (метиленгликоль и олигомерные поликсиметиленгликоли). Показано, что в условиях получения промышленных смол при соотношении мочевина/формальдегид от 1:2 до 1:1,3 и pH 4,5—8,5 уже на первых стадиях процесса конденсации возникают разветвления, и получаемые продукты имеют линейно-разветвленную структуру.

Несмотря на то, что мочевино-формальдегидные смолы (МФС) производятся в больших количествах и широко используются в промышленности, строение их изучено недостаточно. Имеющиеся в литературе данные (монографии [1—3] и сводки [4—6]) противоречивы, предположения о линейных и циклических структурах различного типа в значительной степени не доказаны. Такое положение объясняется крайней сложностью и лабильностью структуры МФС. Сложность строения МФС обусловлена высокой функциональностью исходных реагентов (4 для мочевины и 2 для формальдегида), приводящей к очень большому числу возможных структур. В системе мочевина (М) — формальдегид (ФА) образуется целый ряд различных соединений, содержание которых зависит от соотношения компонентов, температуры и pH раствора и может существенно изменяться при внешних воздействиях. Методы, используемые при изучении строения МФС — элементный анализ, определение содержания функциональных групп [7], определение молекулярной массы методами криоскопии и парофазной осмометрии дают лишь средние значения для системы и недостаточны для полной характеристики структуры. Разделение системы на отдельные компоненты, например хроматографией на бумаге или в тонком слое [8], чревато опасностью изменения структуры в процессе анализа. Важные результаты дает применение ИК-спектроскопии [9, 10] и в последние годы ЯМР ^1H [11—16]. Однако вследствие сходного строения различных структурных фрагментов и влияния обменных процессов информация, получаемая из спектров ЯМР ^1H , практически ограничивается определением отношения $\text{NH} : \text{NH}_2 : \text{NCH}_2\text{N} : \text{NCH}_2\text{O}$ групп.

В данной работе для изучения строения МФС использован метод ЯМР ^{13}C , который мы применили ранее [17] при изучении растворов формальдегида. Химический сдвиг δ сигналов ЯМР ^{13}C гораздо более чувствителен к тонким различиям в структуре, чем ЯМР ^1H , поэтому можно получить более подробную информацию о строении полимеров [18].

Объектами исследования служили индивидуальные модельные соединения, модельные системы и смолы, полученные в лабораторных условиях и выпускаемые промышленностью. Монометиломочевина, диметиломочевина, диметиловый эфир диметиломочевины, метилендимочевина, диметилентrimочевина и монометилометилендимочевина синтезированы описанными в литературе [19] методами, структура подтверждена спектрами ЯМР ^1H растворов в ДМСО на частотах 60 и 90 МГц. Смолы получали из мочевины марки ч.д.а. и безметанольного 40%-ного формалина трехстадийной конденсацией: брали исходное мольное соотношение М:ФА=1:2 и проводили конденсацию в щелочной (рН 8,0—8,5) и в кислой (рН 4,5—4,8) средах при 97—98°; нейтрализовали, упаривали в вакууме до концентрации 60 вес.%; добавляли мочевину до соотношения М:ФА=1:1,66 или 1:1,33 и проводили доконденсацию при рН 7,0—7,5 и 60—65°. Промышленные смолы марок УКС-72 (М:ФА=1:1,66) и УКС-73 (М:ФА=1:1,33) имели сухой остаток 63—66 вес.%. В концентрированных МФС содержится значительное количество агрегатов, что приводит к уширению линий в спектрах. Кроме того, водные растворы мало устойчивы. Удовлетворительные результаты дают использование растворов в ДМСО образцов, предварительно высущенных в вакууме из замороженного состояния. Однако более удобным оказалось простое разбавление водных продуктов ДМСО до отношения в системе вода : ДМСО=1:3 по весу. Контрольные опыты показали, что растворы модельных систем и смол в смеси вода — ДМСО практически не изменяются в течение 60 суток и дают такие же спектры, как и растворы в ДМСО после лиофильной сушки.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на частоте 22,63 МГц при температуре ~30° на фурье-спектрометре WH-90 «Брукер» с шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия ^{13}C — ^1H . Для стабилизации реонансных условий в ампулу с образцом вставляли тонкую ампулу с $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Для калибровки химических сдвигов δ при съемке в водном ДМСО использовали сигнал $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, для которого принят сдвиг 40,50 м.д. [20]. В водных растворах в качестве внутреннего стандарта использовали диоксан ($\delta=67,40$ м.д. [20]). В тех случаях, когда добавление диоксана было нежелательным, для стабилизации поля и калибровки химических сдвигов применяли внешний стандарт — раствор ДМСО в D_2O в соотношении 1:4; в этом случае сигналу $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отвечает $\delta=39,7$ м.д. Точность измерения химических сдвигов ~0,1 м.д., но расстояния между пиками в спектрах, обусловленные влиянием « дальних » групп, определяли с точностью 0,02—0,03 м.д., поэтому в некоторых случаях приведены значения δ с двумя знаками после запятой.

Таблица 1
Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C модельных соединений

Название	Формула	Обозначение атома С	δ , м.д.	
			в воде	в ДМСО
Мочевина	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{a}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	а	163,5	162,2
Монометиломочевина	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{a}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\overset{\text{b}}{\text{CH}_2\text{OH}}$	а б	161,9 65,1	160,6 65,0
Диметиломочевина	$\text{HOCH}_2\text{NH}-\overset{\text{a}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\overset{\text{b}}{\text{CH}_2\text{OH}}$	а б	160,2 64,9	159,2 64,8
Диметиловый эфир диметиломочевины	$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{NH}-\overset{\text{a}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\overset{\text{b}}{\text{CH}_2\text{OCH}_3}$	а б в	— — —	159,2 73,0 55,4
Метилендимочевина	$\text{H}_2\text{NCNHC}_2\text{NHNCN}_2$	а б	— —	160,8 46,9
Диметилентrimочевина	$\text{H}_2\text{NCNHC}_2\text{NHNC}_2\text{NHCH}_2\text{NHNCN}_2$	а б в	— — —	159,8 46,9 159,4
Монометилометилендимочевина	$\text{H}_2\text{NCNHC}_2\text{NHNC}_2\text{NHCH}_2\text{OH}$	а б в г	162,1 160,5 47,3 64,9	— — — —

вину до соотношения М:ФА=1:1,66 или 1:1,33 и проводили доконденсацию при рН 7,0—7,5 и 60—65°. Промышленные смолы марок УКС-72 (М:ФА=1:1,66) и УКС-73 (М:ФА=1:1,33) имели сухой остаток 63—66 вес.%. В концентрированных МФС содержится значительное количество агрегатов, что приводит к уширению линий в спектрах. Кроме того, водные растворы мало устойчивы. Удовлетворительные результаты дают использование растворов в ДМСО образцов, предварительно высущенных в вакууме из замороженного состояния. Однако более удобным оказалось простое разбавление водных продуктов ДМСО до отношения в системе вода : ДМСО=1:3 по весу. Контрольные опыты показали, что растворы модельных систем и смол в смеси вода — ДМСО практически не изменяются в течение 60 суток и дают такие же спектры, как и растворы в ДМСО после лиофильной сушки.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на частоте 22,63 МГц при температуре ~30° на фурье-спектрометре WH-90 «Брукер» с шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия ^{13}C — ^1H . Для стабилизации реонансных условий в ампулу с образцом вставляли тонкую ампулу с $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Для калибровки химических сдвигов δ при съемке в водном ДМСО использовали сигнал $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, для которого принят сдвиг 40,50 м.д. [20]. В водных растворах в качестве внутреннего стандарта использовали диоксан ($\delta=67,40$ м.д. [20]). В тех случаях, когда добавление диоксана было нежелательным, для стабилизации поля и калибровки химических сдвигов применяли внешний стандарт — раствор ДМСО в D_2O в соотношении 1:4; в этом случае сигналу $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отвечает $\delta=39,7$ м.д. Точность измерения химических сдвигов ~0,1 м.д., но расстояния между пиками в спектрах, обусловленные влиянием « дальних » групп, определяли с точностью 0,02—0,03 м.д., поэтому в некоторых случаях приведены значения δ с двумя знаками после запятой.

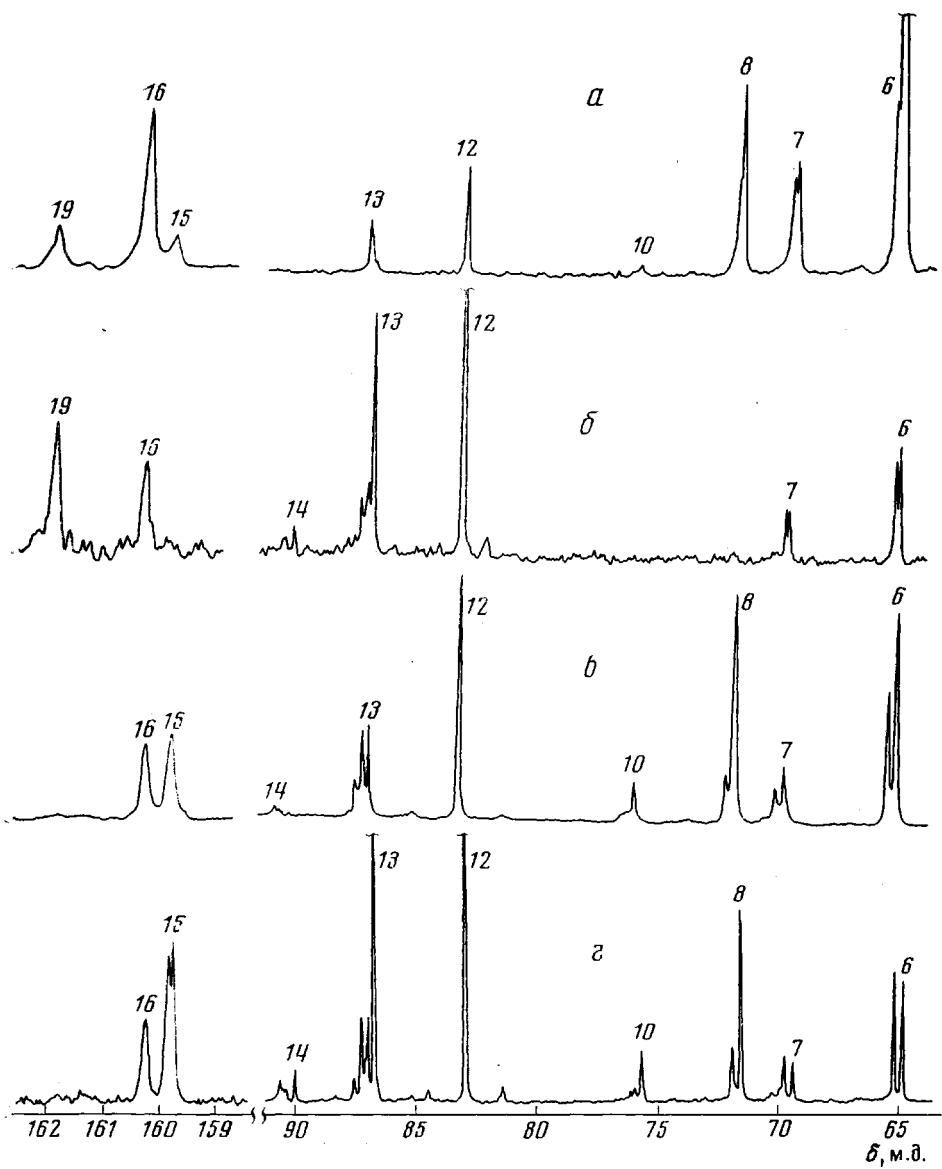


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C смесей мочевины с формальдегидом в водном фосфатном буфере (рН 6,8) при исходной концентрации мочевины и формальдегида, равной 2,0 и 4,0 (а); 1,4 и 5,6 (б, в); 0,7 и 5,6 моль/л (г)

Длительность реакции (при комнатной температуре): а — 7 суток, б — 1 час, 30 мин., в — 7 суток, г — 8 суток; число накоплений: а — 50 000; б — 2000; в — 50 000; г — 90 000; области сигналов $^{13}\text{CH}_2$ и ^{13}CO показаны в разных масштабах

Модельные соединения и системы. Результаты, полученные при съемке спектров модельных соединений, приведены в табл. 1.

Наиболее удобными модельными системами для наблюдения взаимодействия мочевины с формальдегидом являются водные нейтральные растворы, в которых при комнатной температуре реакция идет сравнительно медленно, так что за время съемки спектра (несколько часов) состав заметно не изменяется. Строение образующихся продуктов зависит от состава раствора и продолжительности реакции. На рис. 1 приведены типичные спектры для четырех растворов. В спектрах имеется ряд сигналов (обозначенных 1—21), которые, в свою очередь, расщеплены на не-

сколько пиков каждый. Отнесение сигналов может быть сделано сравнением со спектрами моделей по зависимости вида спектра от отношения мочевина/формальдегид и продолжительности реакции, а также с использованием известных закономерностей по зависимости химических сдвигов от структуры.

Отнесение сигналов 6 ($-\text{NHCH}_2\text{OH}$), 12 (HOCH_2OH), 13 ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$), 14 ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$) прямо следует из спектров метиломочевин и растворов формальдегида [17]. Сигнал 8 сдвинут относительно сигнала 6 на 6,5 м.д. в слабое поле. Такое смещение объясняется

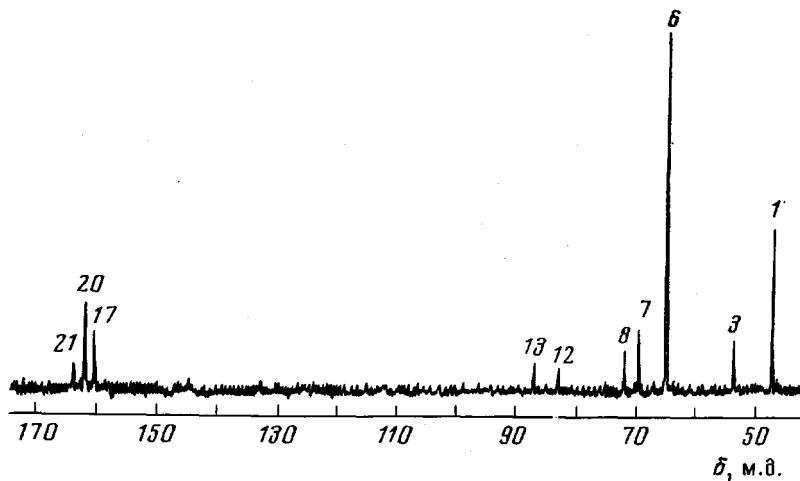


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C смеси мочевины (7,2 моль/л) и формальдегида (8,2 моль/л) в водном ацетатном буфере (рН 4,6) через 2 часа при 30° (число накоплений 2000)

переходом от вторичного к третичному атому азота (см., например, [21]), и этому сигналу соответствует, очевидно, группа $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$. Сигналы 7 и 10 сдвинуты относительно сигналов 6 и 8 на 4,2–4,5 м.д. в слабое поле. Из спектров олигомеров формальдегида [17] известно, что такое увеличение химического сдвига может объясняться присоединением еще одной молекулы формальдегида, т. е. переходом от $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ к $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2-$ и от $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ к $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2-$.

В области химических сдвигов 159–164 м.д. сигналы карбонильного углерода 16 и 19 отвечают фрагментам $-\text{OCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{O}-$ и $-\text{OCH}_2\text{NHCONH}_2$, как следует из спектров диметиломочевины и монометиломочевины. Интенсивность сигнала 15 возрастает с понижением отношения мочевина/формальдегид (ср. 1, а, 1, в и 1, г) и увеличивается в ходе реакции (ср. 1, б и 1, в); очевидно, этот сигнал соответствует три- и тетразамещенной мочевине.

При взаимодействии мочевины с формальдегидом в кислой среде вскоре после начала реакции образуется осадок вследствие малой растворимости цепей с метиленовыми мостиками между остатками мочевины. Поэтому при съемке спектра (рис. 2) удается сделать лишь сравнительно малое число накоплений, и отношение сигнал/шум невелико. На спектре виден сигнал 1 метиленовых мостиков между вторичными атомами азота $-\text{NHCH}_2\text{NH}-$ (отнесение следует из спектра метилендимочевины) и смещенный в слабое поле на 6,4 м.д. сигнал 3, очевидно отвечающий мостикам рядом с разветвлениями $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{NH}-$.

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР¹³С водных растворов смесей мочевины с формальдегидом*
(Выделен атом С, дающий сигнал)

Сигнал, №	δ , м.д.	Фрагмент	
		структура	название
1	47,15 47,30 47,45	$-\text{OCH}_2\text{NHCONH}-\text{CH}_2-\text{NHCONHCH}_2\text{O}-$ $\text{H}_2\text{NCONH}-\text{CH}_2-\text{NHCONHCH}_2\text{O}-$ $\text{H}_2\text{NCONH}-\text{CH}_2-\text{NHCONH}_2$	Метиленовые мостики в линейной цепи
3	53,78	$-\text{CON} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NHCO-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2- \end{array}$	Метиленовые мостики у разветвлений
6	64,92 65,07 65,26	$\text{HOCH}_2-\text{NHCONHCH}_2\text{O}-$ $\text{HOCH}_2-\text{NHCONH}_2$ $\text{HOCH}_2-\text{NHCON} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{O-} \end{array}$	Метилольные группы у вторичного азота
7	69,29 69,44 69,63 69,82 69,97 70,31	$-\text{CONHCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{NHCO-}$ $\text{HOCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{NHCONHCH}_2\text{O}-$ $\text{HOCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{NHCONH}_2$ $\text{HOCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{NHCON} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{O-} \end{array}$ $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{NHCONHCH}_2\text{O}-$ $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{NHCON} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{O-} \end{array}$	Метиленэфирные группы у вторичного азота
8	71,57 71,74 71,91	$\text{HOCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCONHCH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2 \end{array}$ $\text{HOCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCONH}_2 \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2 \end{array}$ $\text{HOCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCON} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{O-} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	Метилольные группы у третичного азота
10	75,67 75,97 76,20	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCONHCH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2 \end{array}$ $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCON} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{O-} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2 \end{array}$ $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCONHCH}_2\text{O-} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	Метиленэфирные группы у третичного азота
12	82,96	HOCH_2OH	Метиленгликоль
13	86,54 86,95 87,22 87,40	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{NHCO-}$ $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCO-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$	Концевые группы полиметиленоксидной цепи
14	90—91	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$	Средние группы полиметиленоксидной цепи

* Пропущены сигналы 2, 4, 5, 9, 11, 18. Их не было в изученных модельных системах, но они наблюдаются в смолах (см. табл. 3).

Таблица 2

Сигнал, №	δ , м.д.	Фрагмент	
		структура	название
15	159,7— —159,5		Три- и тетразамещенная мочевина
16	160,23		Дизамещенная мочевина
17	160,32		
19	161,82		Монозамещенная мочевина
20	161,88		
21	163,50		Свободная мочевина

В слабом поле наблюдаются сигналы остатков мочевины рядом с метиленовым мостиком 17 и 20 и свободной мочевины 21 (отнесение по спектрам моделей).

Расщепление сигналов 1, 6, 7, 8, 10, 13, и 14 на несколько пиков обусловлено влиянием дальних заместителей. Отнесение, сделанное сравнением со спектрами моделей и растворов формальдегида и главным образом по изменению интенсивностей пиков в ходе реакции, приведено в табл. 2. Заметим, что химический сдвиг $-\text{NCH}_2\text{O}-$ чувствителен к замещению водорода на метилольные группы не только у того же атома азота, но и у второго атома азота остатка мочевины. В последнем случае смещение невелико: для одной метилольной группы 0,2 м.д. в сторону сильного поля, для двух метилольных групп на 0,2 м.д. в слабое поле. Замена водорода на метилольную группу в β -положении (переход от $-\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ к $-\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$) вызывает смещение сигнала на 0,5 м.д. в слабое поле, так же, как для олигомеров формальдегида [17].

Спектр ЯМР ^{13}C позволяет полностью описать строение продукта поликонденсации, определить содержание всех возможных структурных фрагментов. Так, например, из рис. 1, а видно, что в нейтральном растворе при отношении $M : \text{ФА} = 1 : 2$ образовались преимущественно метилольные группы у вторичных атомов азота (сигнал 6) и, в меньшей степени, у третичных (сигнал 8). Имеется также значительное число метиленэфирных мостиков и присоединенных к атомам азота полиметиленоксидных цепей (сигнал 7). При отношении $M : \text{ФА} = 1 : 4$ (рис. 1, б) быстро образуется большое количество групп $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, а затем (рис. 1, в) возрастает содержание групп $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, что подтверждает меньшую реакционную способность второго атома водорода амидной группы. При большом избытке формальдегида (рис. 1, г) преобладают метилольные группы у третичных атомов азота, которые могут приводить к разветвлению цепей. В кислой среде (рис. 2) сразу образуется значительное количество метиленовых мостиков. Во всех растворах имеется свободный формальдегид (метиленгликоль и олигомеры), находящийся в равновесии с метилольными группами.

Мочевино-формальдегидные смолы. В спектре промышленной смолы (рис. 3) сигналы уширены и отдельные пики в них не разделяются, что

объясняется наложением пиков большого числа близких структур. Имеются также сигналы (2, 4, 5, 9, 11, 18), которых не было в модельных системах. Появление первых пяти из них связано с тем, что в производстве смол используется формалин, содержащий метанол. Сигнал 2 отвечает

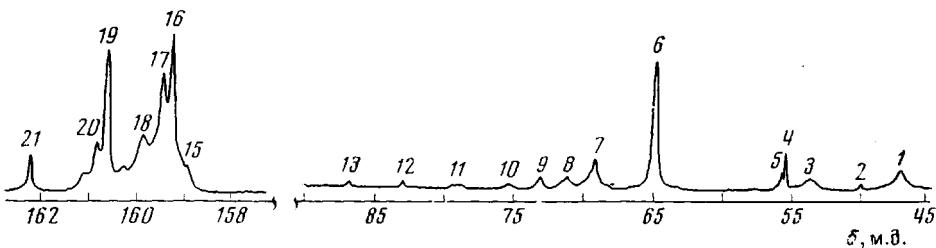


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C промышленной смолы марки УКС-72 в виде 35%-ного раствора в смеси вода — ДМСО (1:3) (число накоплений 40 000)

небольшой примеси свободного метанола; сигналы 4 и 9, как следует из спектра диметилового эфира диметилмочевины, соответствуют метиленметоксильным группам у вторичного атома азота $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$. Менее интенсивные сигналы 5 и 11, сдвинутые в слабое поле, следует приписать группам $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_3$; смещение сигнала 11 относительно сигнала 9 такое же, как у сигнала 8 относительно 6 или сигнала 10 относительно 7. Сигнал карбонильного углерода 18, отвечающий остаткам мочевины между двумя метиленовыми мостиками, отнесен по спектру модели — диметилентримочевине. В области сигналов карбонильного углерода в спектре смол имеются два пика небольшой интенсивности при 160,2 (между 18 и 19) и 161,1 м.д. (рядом с 20), отнести которые не удалось.

Сдвиги сигналов $^{13}\text{CH}_2$ в спектрах МФС можно описать аддитивной схемой, аналогичной той, которая была предложена для олигомеров в растворах формальдегида [17]. Различные фрагменты структуры можно рассматривать как полученные заменой OH -групп в метиленгликоле HOCH_2OH на другие группы. Тогда для групп $-\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCO}-$ и $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CO}-$ получаются инкременты 3,94; 7,83; -17,90 и -11,67 м.д. соответственно. Рассчитанные по аддитивной схеме и экспериментальные химические сдвиги приведены в табл. 3; среднее квадратичное отклонение $\sigma=0,2$ м.д. Учитывая большой диапазон сдвигов, согласие с экспериментом можно считать удовлетворительным. Оно подтверждает отнесение сигналов в спектре. Для сигналов карбонильных атомов углерода в монозамещенных и дизамещенных остатках мочевины также составлена аддитивная схема химических сдвигов. Принято, что замена водорода на группу $-\text{CH}_2\text{N}$ смещает сигнал CO в сильное поле на 1,25 м.д., а на группу $-\text{CH}_2\text{O}-$ — на 1,53 м.д. Среднее квадратичное отклонение для сигналов ^{13}CO $\sigma=0,1$ м.д. при общем диапазоне сдвигов 3 м.д.; для сигнала три- и тетразамещенной мочевины 15 аддитивная схема непригодна.

По спектрам ЯМР ^{13}C можно проследить изменение структуры в процессе получения смолы. Сравнение рис. 4, а и б показывает, что добавление мочевины и дополнительная конденсация в нейтральной среде резко уменьшают содержание свободного формальдегида (сигнал 12), но зато появляется свободная мочевина (сигнал 21).

Полученные результаты позволяют сделать важные выводы. Из спектров следует, в частности, что уже на первых стадиях процесса конденсации возникают разветвленные структуры. Содержание их растет со временем и, очевидно, именно этот процесс приводит к отверждению смолы. Продукты, образующиеся при соотношении М : ФА от 1 : 2 до 1 : 1,3 и

Таблица 3

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C растворов мочевино-формальдегидных смол в смеси вода : ДМСО = 1 : 3

Сигнал №	δ , м.д.		Фрагмент	
	экспериментальный	расчетный	структура	название
1	46,9	47,10	$-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-$	Метиленовые мостики в линейной цепи
2	49,7	—	CH_3OH	Свободный метанол
3	53,6	53,33	$-\text{CO}-\text{N}-\text{CH}_2\text{NHCO}-$ $-\text{CH}_2$	Метиленовые мостики у разветвлений
4	55,4	—	$-\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$	Метиленметоксильные группы у вторичного азота
5	55,7	—	$-\text{CONCH}_2\text{OCH}_3$ $-\text{CH}_2$	Метиленметоксильные группы у третичного азота
6	64,8	65,00	$-\text{CONHCH}_2\text{OH}$	Метилольные группы у вторичного азота
7	69,1	68,94	$-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-$	Метиленэфирные группы у вторичного азота
8	71,0	71,23	$-\text{CON}-\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{CH}_2$	Метилольные группы у третичного азота
9	73,0	72,83	$-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	Метиленметоксильные группы у вторичного азота
10	75,3	75,17	$-\text{CON}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-$ $-\text{CH}_2$	Метиленэфирные группы у третичного азота
11	78,9	79,07	$-\text{CON}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ $-\text{CH}_2$	Метиленметоксильные группы у третичного азота
12	82,9	82,90	HOCH_2OH	Метиленгликоль
13	86,0–87,0	—	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	Концевые группы полиметиленоксидной цепи
14	88,5–90,5	—	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$ $-\text{OCH}_2$	Средние группы полиметиленоксидной цепи
15	158,8		$\begin{array}{c} >\text{N}-\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{O}- \\ \\ -\text{OCH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} >\text{N}-\text{CON} \quad \text{CH}_2\text{O}- \\ \quad \\ -\text{OCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O}- \end{array}$	Три- и тетразамещенная мочевина
16	159,2	159,14	$-\text{OCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{O}-$	Дизамещенная мочевина
17	159,4	159,42	$-\text{OCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{N} \swarrow$	То же
18	159,8	159,70	$>\text{N}-\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{N} \swarrow$	»
19	160,6	160,67	$\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{O}-$	Монозамещенная мочевина
20	160,8	160,95	$\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{N} \swarrow$	То же
21	162,2	162,20	H_2NCONH_2	Свободная мочевина

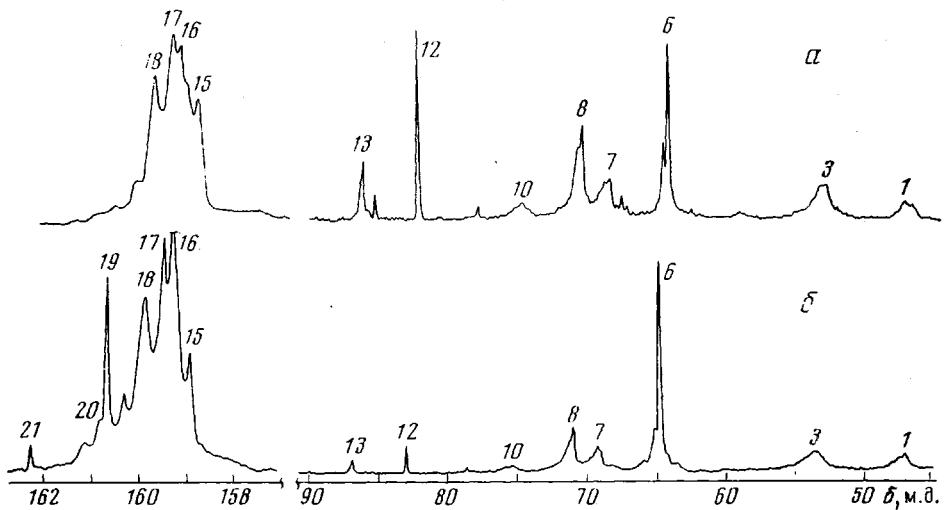


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C мочевино-формальдегидных смол, полученных в лабораторных условиях (33%-ные растворы в смеси вода — ДМСО (1 : 3))

a — после конденсации в щелочной и кислой среде и вакуумирования; (М:ФА=1:2); *b* — после добавки мочевины до отношения М:ФА=1;1,66 и конденсации в нейтральной среде (число накоплений 42 000 и 45 000)

pH 4,5–8,5, так же как и промышленные смолы, имеют линейно-разветвленную структуру.

Найденные спектро-структурные корреляции позволяют подойти к изучению кинетики и механизма образования МФС и установлению зависимостей между условиями синтеза и строением смол.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
31 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. C. P. Vale, W. G. K. Taylor, *Aminoplastics*, London, 1964.
2. A. Bachmann, T. Bertz, *Aminoplaste*, Leipzig, 1970.
3. З. Вирпала, Я. Бжезинский, Аминопласти, «Химия», 1973.
4. Г. Петерсен, Химия и технол. полимеров, 1965, № 12, 67.
5. G. Wildmer. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, v. 2, 1965, p. 1.
6. Г. М. Цейтлин, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Энциклопедия», 1974, стр. 310.
7. А. Б. Цфасман, Аналитический контроль в производстве карбамидных смол, «Лесная пром-сть», 1975.
8. G. Zigeuner, H. Fitz, *Monatsh. Chem.*, 90, 211, 1959.
9. H. J. Becher, F. Griffel, *Chem. Ber.*, 91, 2032, 1958.
10. В. П. Пшеницина, Н. Н. Молоткова, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман, Л. Н. Смирнова, А. Н. Пуховицкая, И. А. Лыгина, Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1976, № 3, 73.
11. V. Niculescu, N. Georgescu, D. A. Isacescu, *Rev. Roumaine Chim.*, 13, 1375, 1968.
12. В. Н. Горбунов, В. З. Яшина, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Пласт. массы, 1970, № 8, 28.
13. S. M. Kambanis, R. S. Vaisth, *J. Appl. Polymer Sci.*, 15, 1911, 1971.
14. H. B. Yuska, E. Fishkin, *La Nuova chimica*, 50, 42, 1974.
15. R. Richard, A. Gourdene, *Compt. rend.*, C281, 815, 1975.
16. C. Duclairoir, J. C. Brial, *J. Appl. Polymer Sci.*, 20, 1371, 1976.
17. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Б. Я. Аксельрод, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., B17, 919, 1975.
18. Н. А. Платэ, Л. Б. Строганов, Высокомолек. соед., A18, 955, 1976.
19. H. Kadokawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 11, 248, 1936.
20. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975.
21. Г. М. Луковкин, В. С. Пшежецкий, Сб. Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленимина, «Химия», 1974, стр. 19.