ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIX *1977* *№ 3*

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:543.422.23

О СТРОЕНИИ МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

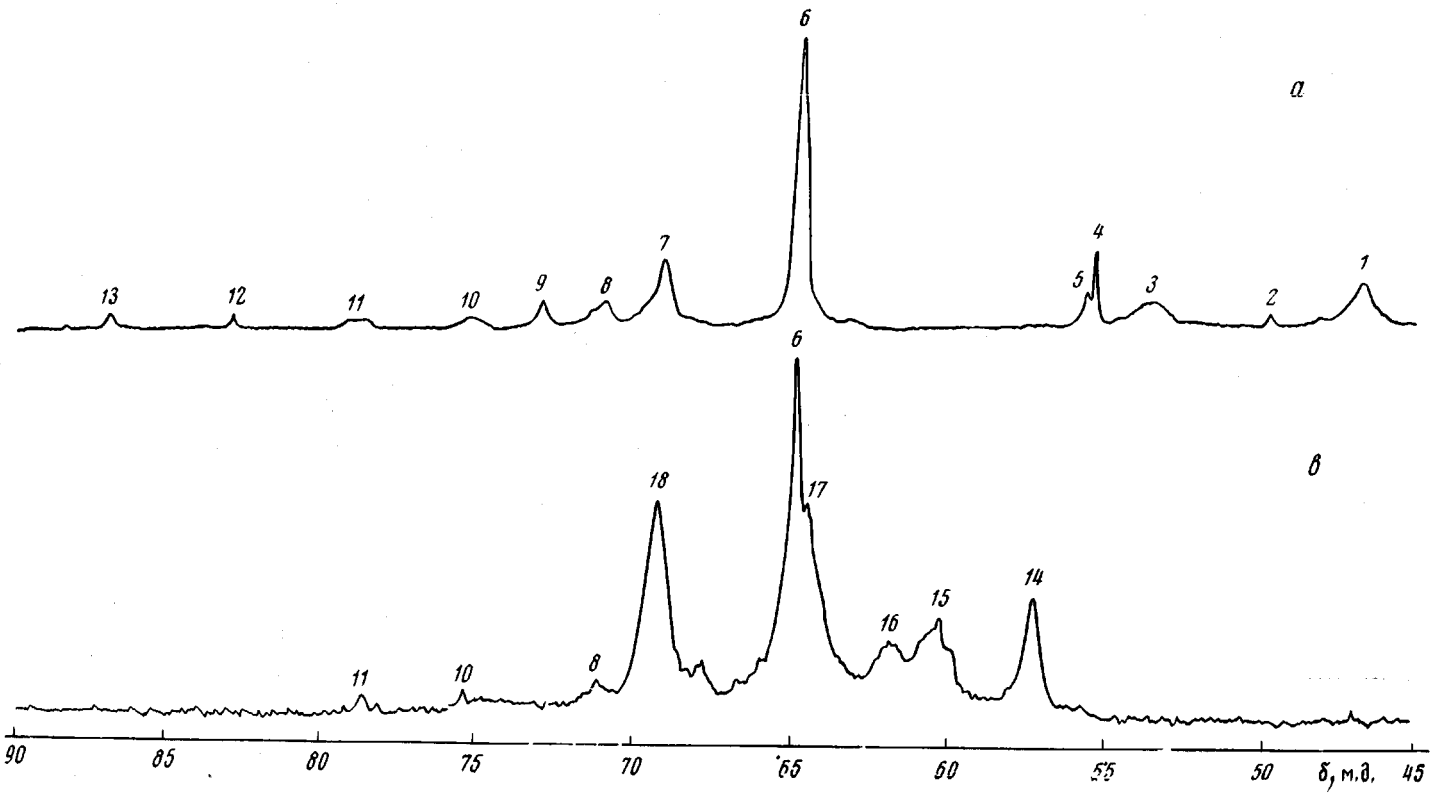
Согласно существующим представлениям мочевино-формальдегидные смолы содержат различные циклы, однако прямых экспериментальных доказательств этого не было. С помощью ЯМР-спектроскопии ^{13}C мы показали, что в условиях, обычно принятых в производстве (отношение мочевина : формальдегид от 1 : 2 до 1 : 1,3 и pH 4,5—8,5), образуются только линейно-разветвленные структуры, не содержащие циклов, причем разветвления возникают уже на первых стадиях конденсации. В спектре таких смол (рисунок, *а*, *б*) имеются лишь сигналы, отвечающие метиленовым мостикам в линейной цепи (*1*) и у разветвлений (*3*); свободному метанолу (*2*); метоксильным группам (*4*, *5*); метилольным группам у вторичного (*6*) и третичного (*8*) азота; метиленэфирным группам у вторичного (*7*) и третичного (*10*) азота; метоксиметиленовым группам у вторичного (*9*) и третичного (*11*) азота; свободному метиленгликолю (*12*); концевым CH_2OH-группам полиметиленоксидных цепей (*13*); CO-группам три-(*19*), ди-(*20*, *21*, *22*, *23*), монозамещенной (*24*, *25*, *26*) и незамещенной (*27*) мочевины.

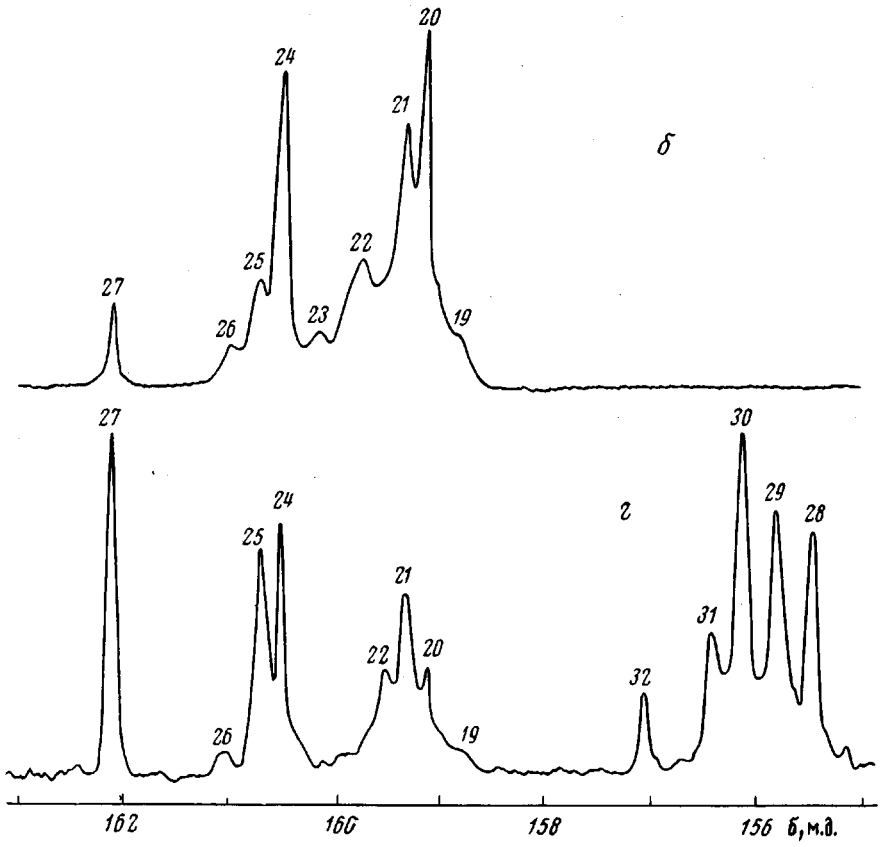
В присутствии аммиака, аминов или уротропина образуются триазиноновые циклы, что подтверждают появившиеся в спектре (рисунок, *в*, *г*) пики метилольных (*14*) и метиленэфирных (*16*) групп у аминного азота; метилольных групп у амидного азота (*17*); метиленовых групп в циклах (*15*, *18*); CO-групп в три-(*28*, *29*), ди-(*30*, *31*) и монозамещенных (*32*) циклах.

При большом избытке формальдегида в кислой и щелочной среде могут образовываться замещенные уроновые циклы; их CO-группы дают сигналы в области 154—155 м.д. (в более сильном поле, чем у триазиноновых циклов).

И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман,
Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман,
Л. Н. Смирнова

Поступило в редакцию
5 VIII 1976


а
в
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
δ, м.д.



Спектры ЯМР ^{13}C (частота 22,63 *Мгц*, растворы в смеси вода – диметилсульфоксид, 1 : 3) мочевино-формальдегидных смол:

а, *б* — смола типа УКС; *в*, *г* — смола, полученная из мочевины, формальдегида и уротропина. Области сигналов $^{13}CH_2$ и $^{13}CH_3$ (*а*, *в*) и ^{13}CO (*б*, *г*) показаны в разном масштабе по оси химических сдвигов