

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 10

1978

УДК 541.64:543.422.23

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА И ОТВЕРЖДЕНИЯ

*Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г.,
Аришава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гуржан И. М.,
Смирнова Л. Н.*

Разработана методика количественного описания структуры мочевино-формальдегидных смол по спектрам ЯМР ^{13}C . Изучено строение смол на всех стадиях процесса синтеза и на начальных стадиях отверждения. Показано, что разветвленные структуры образуются в самом начале процесса смолообразования. В кислой среде наблюдается частичное разрушение диметиленэфирных связей с выделением формальдегида. При отверждении происходит рост полимерной цепи за счет образования метиленовых мостиков; при этом смолы сохраняют линейно-разветвленную структуру, и степень разветвленности растет.

В работах [1, 2] с помощью ЯМР спектроскопии было показано, что мочевино-формальдегидные смолы (МФС), полученные при отношении формальдегид (ФА) : мочевина (М), равном 1,3–2,0 и pH 4,5–8,5, имеют линейно-разветвленную структуру. Она образована остатками мочевины NCON, содержащими метилольные группы и их производные — CH_2OX , где X=H, CH_2OH , CH_3 , и соединенными метиленовыми NCH_2N и диметиленэфирными $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{N}$ мостиками. Структура смол и их свойства существенным образом зависят от параметров процесса смолообразования: соотношения исходных компонентов, pH среды, температуры и длительности реакции поликонденсации. В настоящей работе проведен количественный анализ структуры МФС по спектрам ЯМР ^{13}C и изучено изменение их строения в ходе синтеза и отверждения.

Получение смол трехстадийной конденсацией и съемка спектров ЯМР ^{13}C описаны ранее [2]. Характеристика изученных образцов приведена в табл. 1.

Отверждение проводили при 30° в присутствии 1 вес.% NH_4Cl . Вязкость смолы определяли на вискозиметре ВЗ-4 при 30° . Для съемки спектров полученные водные растворы нейтрализовали содой или фосфатным буфером и разбавляли ДМСО до отношения $\text{DMCO:H}_2\text{O}=3:1$. Для определения поправок, обусловленных влиянием ядерного эффекта Оверхаузера и неполной релаксацией, снимали спектры в условиях стробирующей развязки $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ и с длительной (15 сек.) задержкой между импульсами. Расчеты содержания структурных фрагментов проводили на ЭВМ типа ВНС-12.

Определение структурных параметров смол по спектрам. В спектрах ЯМР ^{13}C можно измерить площади сигналов групп CH_2 , CO , CH_3 в различных фрагментах [2] (табл. 2). Однако прямо пользоваться этими данными для характеристики смол затруднительно. Во-первых, из-за влияния неполной релаксации и ядерного эффекта Оверхаузера площади пиков не пропорциональны концентрациям. Необходимо введение поправочных коэффициентов, которые оказались равными 1,4 для метиленгликоля (площадь S_{12}) и 1,2 для сигналов остальных OCH_2O групп (площади S_{12a} , S_{13} , S_{14}). В дальнейшем под площадями S имеются в виду исправленные значения. Во-вторых, содержание некоторых структур, например гемифор-

малей и диметиленэфирных мостиков, непосредственно по спектру не видно — эти величины находили расчетным путем. Таким же способом можно найти аналитические характеристики и молекулярные параметры смол. Фрагменты структуры и низкомолекулярные вещества, содержание которых рассчитывали по спектрам, приведены в табл. 3. Возможно образование мостиков между вторичными атомами азота, вторичным и третичным и между двумя третичными атомами. По спектру можно определить содержание метиленовых мостиков всех трех типов. Раздельно определить диметиленэфирные мостики трех типов не удается, поэтому в табл. 3 приведены фрагменты — «половины» диметиленэфирных мостиков, начинающихся у $N_{\text{втор}}$ и $N_{\text{трет}}$. Под содержанием фрагментов и молекул, в состав

Таблица 1

Получение и отверждение МФС

Опыт, №	ФА:М, моли	Способ получения
1а	2 : 1	Конденсация безметанольного формалина с мочевиной при pH 8,0; 97–99°; 20 мин.
1б	2 : 1	Из 1а конденсацией при pH 4,8; 97–99°; 15 мин.
1в	2 : 1	Из 1б упариванием под вакуумом при 68–72° до концентрации 65 вес. %
1г	1,33 : 1	Из 1в добавлением мочевины и доконденсацией при pH 7,0–7,5; 60–65°; 30 мин
2а	2 : 1	Получен аналогично 1в, но на техническом формалине
2б	1,8 : 1	Из 2а добавлением мочевины и доконденсацией в нейтральной среде
2в	1,66 : 1	Из 2а добавлением мочевины и доконденсацией в нейтральной среде
2г	1,33 : 1	Из 2а добавлением мочевины и доконденсацией в нейтральной среде
3а	1,33 : 1	Получен аналогично 1 г; вязкость 25 сек. по ВЗ-4; pH 8,16
3б	1,33 : 1	Из 3а через 120 мин. после добавления 1% NH ₄ Cl; вязкость 80 сек. по ВЗ-4; pH 4,29
3в	1,33 : 1	Из 3а через 140 мин. после добавления 1% NH ₄ Cl; вязкость 175 сек. по ВЗ-4; pH 4,04

которых входят CH₂-группы, понимают число CH₂-групп в фрагментах данного типа на 100 CH₂-групп в системе, так что сумма $a+b+\dots+k+l=100$. Фрагментом N(CH₂)CON обозначены остатки «связанной» мочевины; фрагментом N(CH₂)CONH₂ — аминогруппы в молекулах метиломочевин и олигомеров, H₂NCONH₂ и CH₃OH — свободная мочевина и свободный метанол. Величины r , p , q , t обозначают число фрагментов (молекул), приходящихся на 100 CH₂-групп в системе.

Значения a , b , b' , e , f , i , k отвечают долям соответствующих площадей в спектре, например

$$a = (S_1 / S_{\text{CH}_2}) \cdot 100, \quad (1)$$

где S_{CH_2} — площадь сигналов всех метиленовых групп.

Суммарное содержание метиленгликоля и олигомеров формальдегида

$$l = (S_{12} + S_{12a} + S_{14}) \cdot 100 / S_{\text{CH}_2} \quad (2)$$

Сигналы гемиформалей при $N_{\text{втор}}$ и $N_{\text{трет}}$ в спектрах смол не разделяются. Содержание этих структур можно определить, приняв, что они находятся в равновесии с метилольными группами и константа образования гемиформалей у $N_{\text{втор}}$ вдвое больше, чем у $N_{\text{трет}}$ [3, 4].

$$g = (4S_{13} / S_{\text{CH}_2}) \cdot 100 [e / (2e+f)] \quad (3)$$

$$h = (2S_{13} / S_{\text{CH}_2}) \cdot 100 [f / (2e+f)] \quad (4)$$

Таблица 2

Сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C растворов МФС в смеси вода — ДМСО = 1 : 3
(Выделен атом C , дающий сигнал. Нумерация и отнесение пиков по работе [2])

Сигнал, №	Хим. сдвиг δ , м.д.	Фрагменты структуры	Сигнал, №	Хим. сдвиг δ , м.д.	Фрагменты структуры
1	46,9	$-\text{NH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{NH}-$	12	82,9	HOCH_2OH
2	49,7	$\underline{\text{CH}_3\text{OH}}$	12a	86,1	$\text{HOCH}_2\underline{\text{OCH}_2}\text{OH}$
3	53,6	$-\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{NH}}-$	13	86,0—87,0	$\text{NCH}_2\underline{\text{OCH}_2}\text{OH}$
3a	59,8	$-\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)}-$	14	88,5—90,5	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$
4	55,4	$-\text{NHCH}_2\underline{\text{OCH}_3}$	15	158,8	$(-\text{CH}_2)_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)-$
5	55,7	$-\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{OCH}_3}$	16	159,2	$-\text{OCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{O}$
6	64,8	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	17	159,4	$-\text{OCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{N}$
7	69,1	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2-$	18	159,8	$\text{NCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{N}$
8	71,0	$-\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$	19	160,6	$-\text{OCH}_2\text{NHCONH}_2$
9	73,0	$-\text{NHCH}_2\underline{\text{OCH}_3}$	20	160,8	$\text{NCH}_2\text{NHCONH}_2$
10	75,3	$-\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{OCH}_2}-$	21	162,2	H_2NCONH_2
11	78,9	$-\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{OCH}_3}$			

Таблица 3

Изменение параметров структуры при получении и отверждении смол

Фрагменты структуры и низкомолекулярные вещества	Обозначение	Опыт, №									
		1а	1б	1в	1г	2а	2б	2в	2г	3а	3б
содержание на 100 CH_2 -групп											
$-\text{NH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{NH}-$	<i>a</i>	4,9	9,4	4,4	14,1	7,4	9,0	6,7	9,3	12,4	23,2
$-\text{N}(\text{CH}_2)-\underline{\text{CH}_2}-\text{NH}-$	<i>b</i>	6,9	16,2	15,8	12,3	13,7	13,1	14,5	14,1	13,4	29,0
$-\text{N}(\text{CH}_2)-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(\text{CH}_2)$	<i>b'</i>	0	2,2	2,6	0	0	1,3	0,8	1,1	0	2,3
$-\text{NH}-\underline{\text{CH}_2\text{O}}(\text{CH}_2\text{N})$	<i>c</i>	14,0	6,4	5,9	18,4	7,1	6,6	9,6	9,8	18,3	7,0
$-\text{N}(\text{CH}_2)-\underline{\text{CH}_2\text{O}}(\text{CH}_2\text{N})$	<i>d</i>	4,3	4,1	5,1	0	2,9	4,5	3,2	3,6	4,2	1,7
$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	<i>e</i>	35,5	20,9	24,0	37,4	23,5	30,2	38,9	40,9	40,5	18,5
$\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$	<i>f</i>	16,0	20,1	20,7	17,8	20,1	13,6	11,3	10,8	8,7	15,1
$\text{NHCH}_2\underline{\text{OCH}_2\text{OH}}$	<i>g</i>	9,6	8,2	10,0	0	7,3	6,4	3,4	1,2	1,4	0
$\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}}$	<i>h</i>	2,2	3,9	4,3	0	3,1	1,4	0,5	0,2	0,1	0
$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$	<i>i</i>	0	0	0	0	6,0	6,6	5,6	5,2	0	0
$-\text{N}(\text{CH}_2)\underline{\text{CH}_2\text{OCH}_3}$	<i>k</i>	0	0	0	0	2,8	3,8	3,5	3,0	0	0
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	<i>l</i>	6,6	12,7	7,3	0	6,4	3,4	2,1	0,8	0,9	3,2
$-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CONH}_2$	<i>r</i>	50	50	50	70,4	50	55	59	68,3	70,7	75,2
H_2NCONH_2	<i>p</i>	0	0	0	4,7	0	0,6	1,2	6,9	4,5	0
$\text{N}(\text{CH}_2)\text{CONH}_2$	<i>q</i>	9,6	6,1	6,1	25,8	6,7	10,8	15,1	23,7	27,6	92,9
CH_3OH	<i>t</i>	0	0	0	0	0,5	0,4	0,3	0,4	0	0

Число диметиленэфирных мостиков определяли по разности метилен-эфирных групп и гемиформалей

$$c = (S_7/S_{\text{CH}_2}) \cdot 100 - (g/2) \quad (5)$$

$$d = (S_{10}/S_{\text{CH}_2}) \cdot 100 - (h/2) \quad (6)$$

Доля свободной мочевины рассчитывали по отношению площади сигналов карбонильного атома углерода мочевины S_{21} к общей площади сигналов CO-групп S_{15-21} ; суммарное содержание мочевины в системе ($p+r$) известно по загрузке или по элементному анализу.

Аминогруппы могут быть связаны с остатками монозамещенной мочевины $-\text{CH}_2\text{NHCONH}_2$, сигналы CO-групп которой видны в спектре (S_{19} , S_{20}) и асимметрично дизамещенной мочевины $(-\text{CH}_2)_2\text{NCONH}_2$, сигналы

которой перекрываются интенсивными сигналами симметрично дизамещенной мочевины $-\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2-$ (S_{16} , S_{17} , S_{18}). При расчете принято [3, 4], что асимметричное замещение в 10 раз менее вероятно, чем симметричное

$$q = [(S_{19} + S_{20}) + (1/10)(S_{16} + S_{17} + S_{18})] (p+r) / S_{15-21} \quad (7)$$

Определенное таким способом содержание аминогрупп удовлетворительно совпадает с найденным по сигналу NH_2 в спектре ЯМР ^1H раствора высущенной смолы в $\text{DMSO}-d_6$.

При определении содержания свободного метанола использовали отношение сигналов CH_3 -групп метанола и метоксиметиленовых фрагментов

$$t = [S_2 / (S_4 + S_5)] (i+k) \quad (8)$$

Содержание свободного формальдегида, мочевины, метанола и метилольных групп принято выражать в весовых процентах в расчете на сухую смолу. Приняв, что при высушивании не происходят химические реакции и лишь удаляется вода и метанол, массу смолы можно найти из уравнения

$$m = (r+p) M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} + 100 M_{\text{CH}_2\text{O}} + (i+k) M_{\text{CH}_2} - [a+b+b' + (1/2)(c+d)] M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9)$$

где M — молекулярные массы. В уравнении (9) первый член соответствует загруженной мочевине; второй — формальдегиду; третий — приросту массы за счет образования метоксильных групп при реакции метанола с метилольными группами и четвертый — убыли воды при образовании мостиков.

Чтобы получить результат, сравнимый с данными химического анализа, при определении содержания «свободного» формальдегида надо учитывать метиленгликоль, олигомеры формальдегида, а также концевые группы гемиформалей, т. е. все $-\text{OCH}_2\text{O}-$ группы

$$\Phi A_{\text{своб}} = (M_{\text{CH}_2\text{O}}/m) [l + (1/2)(g+h)] \cdot 100\%, \quad (10)$$

а под «метилольными группами» надо понимать как NCH_2OH -группы, так и те, которые образовали гемиформали $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$. Содержание метилольных групп (MG) в расчете на формальдегид

$$\text{MG} = (M_{\text{CH}_2\text{O}}/m) [e+f+(1/2)(g+h)] \cdot 100\% \quad (11)$$

Для расчета молекулярных параметров смол необходимо определить число молекул в системе. Это можно сделать двумя способами: по количеству мостиков между остатками мочевины и по соотношению между числом концевых групп и разветвлений. По первому способу (по мостикам) число молекул олигомеров и метилолмочевин n_m определяется из уравнения (12), которое легко получить, если учесть, что при поликонденсации исходное количество молекул метилолмочевин и мочевины уменьшается на число образовавшихся мостиков

$$n_m = r - [a+b+b' + (1/2)(c+d)] \quad (12)$$

При расчете вторым способом (по концевым группам) число молекул n_k определяется из уравнения (13), которое связывает количество концевых групп с числом разветвлений

$$q + [e + (g/2) + i] + (1/2)[f + (h/2) + k] = 2n_k + (1/2)(b + b' + d) \quad (13)$$

Уравнение (13) выведено, исходя из того, что линейная цепь олигомера имеет две концевые группы. Если имеются два мостика у $N_{\text{трет}}$, то они начинают разветвление — боковую цепь, которая также должна окон-

Таблица 4

Изменение состава смол в процессе получения и отверждения

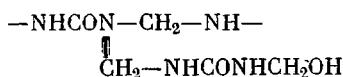
Показатель	Опыт, №										
	1а	1б	1в	1г	2а	2б	2в	2г	3а	3б	
содержание, г/100 г сухой смолы											
По спектрам ЯМР											
Свободный формальдегид	6,7	10,2	7,9	0	6,2	3,7	1,9	0,6	0,7	1,5	1,0
Свободная мочевина	0	0	0	4,1	0	0,6	1,2	5,8	3,9	0	0
Свободный метанол	0	0	0	0	0,3	0,2	0,2	0,2	0	0	0
Метилольные группы	30,6	25,8	28,3	24,1	25,9	24	25,1	22,2	21,9	15,6	17,1
По химическому анализу											
Свободный формальдегид	6,4	7,6	8,0	0,4	4,6	2,6	1,2	0,4	—	—	—
Метилольные группы	31,2	22,7	17,4	—	24,0	22,2	22,6	20,2	—	—	—

Таблица 5

Изменение среднечисленных параметров молекулы олигомера при получении и отверждении смол

Показатель	Опыт, №										
	1а	1б	1в	1г	2а	2б	2в	2г	3а	3б	
Остатки мочевины	1,7	2,4	2,3	2,0	2,1	2,1	1,9	1,8	2,1	4,6	5,5
Остатки формальдегида	3,2	4,2	4,3	2,9	3,9	3,7	3,2	2,7	2,9	5,9	7,1
Метилольные группы	1,85	1,96	2,20	1,58	1,89	1,78	1,67	1,40	1,47	1,98	2,6
Метиленовые мостики	0,38	0,99	0,97	0,76	0,82	0,87	0,70	0,66	0,76	3,22	4,3
Диметилен-эфирные мостики	0,29	0,22	0,23	0,26	0,18	0,21	0,20	0,18	0,33	0,26	0
ММ (по мостикам)	190	240	240	190	230	220	200	180	190	390	460
ММ (по концевым группам)	210	330	300	200	250	230	200	200	200	390	—

читься группами NH_2 , NHCH_2OH или $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, как, например, в фрагменте



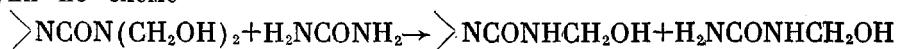
Поэтому общее число концевых групп в системе (левая часть уравнения (13)) больше удвоенного числа молекул $2n_k$ на половину числа мостиков у третичных атомов азота ($1/2$) ($b+b'+d$).

Общая масса молекул метиломочевин и олигомеров в системе (на 100 CH_2 -групп) меньше массы сухой смолы на величину массы свободной мочевины и олигомеров формальдегида

$$m_{\text{олиг}} = m - pM_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} - lM_{\text{CH}_2\text{O}} \quad (14)$$

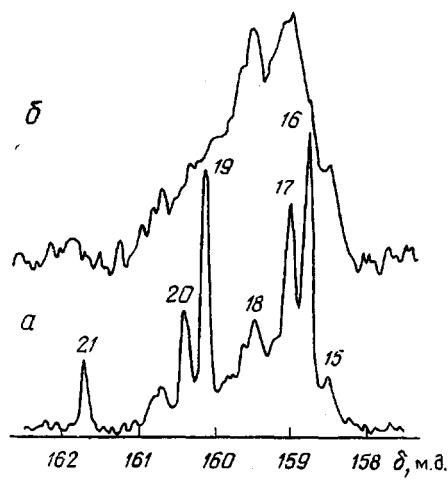
Зная число молекул в системе и их массу, легко получить важные характеристики молекул: число остатков мочевины и формальдегида, число метилольных групп, метиленовых и диметиленэфирных мостиков и среднечисленную молекулярную массу. Оба способа расчета числа молекул дают удовлетворительно совпадающие результаты, хотя обычно величина n_m получается несколько больше, чем n_k . Значения молекулярных параметров, приведенные в табл. 4 и 5, рассчитаны по числу мостиков. Расчет по числу мостиков, по-видимому, более надежен, так как он менее чувствителен к ошибкам измерения. Для образца переосажденной смолы получено хорошее согласие молекулярной массы, рассчитанной по числу мостиков и определенной криоскопическим методом. Величина молекулярной массы рассчитана обоими методами.

Изменение структуры МФС в процессе синтеза. Из табл. 3—5 (опыт 1) видно, что уже на стадии щелочной конденсации идет не только образование метилольных производных и линейных структур, но и появляются разветвления. Содержание разветвленных структур растет в процессе дальнейшей конденсации. В кислой среде наблюдается частичное разрушение метиленэфирных связей с выделением формальдегида. Вакуумирование не оказывает существенного влияния на структуру смолы (на этой стадии происходит лишь концентрирование раствора). При добавлении новой порции мочевины идет связывание свободного формальдегида и дальнейшая конденсация. Опыт 2 показывает, как с увеличением количества мочевины, добавленной на стадии «доконденсации», закономерно растет количество метилольных групп у вторичного атома азота и свободной мочевины и падает содержание метилольных групп у третичного атома азота и свободного формальдегида. При отношении ФА : М = 1,33 связывается практически весь формальдегид. По-видимому, в процессе доконденсации происходит перераспределение метилольных групп по схеме



Это обусловлено тем, что константа образования метилольных групп у вторичного азота существенно выше, чем у третичного [3].

Изменение структуры МФС на ранних стадиях процесса отверждения. ЯМР высокого разрешения позволяет изучать процесс отверждения МФС только на начальной стадии, когда смола не потеряла способности растворяться. Известно [5], что в процессе отверждения МФС наблюдается увеличение вязкости. Структурные изменения в смоле (опыт 3) показывают, что при этом происходит рост полимерной цепи и увеличение степени ее разветвленности. Удлинение цепи происходит в основном за счет образования метиленовых мостиков. Это наглядно видно и по увеличению интенсивности пиков 17 и 18 в области сигналов СО в спектре отверженной смолы (рисунок). Наблюдается также разрушение метиленэфирных связей с выделением формальдегида. Это обстоятельство следует учитывать при выборе технологического режима получения смол, так как количество формальдегида, выделяющегося при переработке, является важ-



Сигналы ЯМР ^{13}C карбонильных атомов углерода МФС без отвердителя (a) и в присутствии 1 вес. % NH_4Cl (b); время отверждения 140 мин. при 30° . Растворы в смеси вода : ДМСО = 1 : 3; 40 000 накоплений. Нумерация пиков соответствует табл. 2

нейшим показателем качества смолы. Некоторое уменьшение количества свободного формальдегида в ходе дальнейшего отверждения объясняется связыванием его в уротропин (в присутствии NH_4Cl); сигнал уротропина зарегистрировали в спектре при 73,8 м.д.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
16 XII 1977

Литература

1. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман, Л. Н. Смирнова, Высокомолек. соед., Б19, 163, 1977.
2. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман, Высокомолек. соед., А19, 776, 1977.
3. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, Высокомолек. соед. А20, 1477, 1978.
4. B. Tomita, J. Hirose, J. Japan Wood. Res. Soc., 22, 59, 1976.
5. Р. З. Темкина, Синтетические клеи в деревообработке, «Лесная пром-сть», 1971.

THE STRUCTURAL VARIATION OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS IN THE PROCESS OF SYNTHESIS AND CURING

Slonim I. Ya., Alekseeva S. G., Urman Ya. G., Arshava B. M., Aksel'rod B. Ya., Gurman I. M., Smirnova L. N.

Summary

The procedure for quantitatively describing the structure of urea-formaldehyde resins has been elaborated using the NMR ^{13}C spectra. The structure of resins has been studied at all stages of the synthesis process and at the initial stages of curing. It is shown that the branched structures are formed at the very beginning of the resin formation process. In acid medium there is a partial destruction of dimethylene ester bonds with formaldehyde extraction. The polymeric chain propagation due to the formation of methylene bridges occurs under curing; thus the resins conserve a linearly branched structure and the degree of branching increases.
