ЛИТЕРАТУРА

1. *К. А. Лялюшко, М. Ф. Сорокин, Л. М. Самойленко*, Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 2, 22.
2. *Н. К. Мощинская, Н. В. Лабинская*, Авт. свид. 455980, 1973; Бюлл. изобретений, 1975, № 1.
3. *H. Sauer, E. Kab*, Пат. ФРГ 1770045, РЖХим, 1976, 7Т138П
4. *Ю. В. Жердев, М. Ю. Кориндясова, Г. С. Титаренко*, Пласт.массы, 1969, № 4, 21.
5. *Г. А. Зенцова, В. Я. Бытенский, В. Л. Тризно, Е. М. Бляхман*, Авт. свид. 417458, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 8.
6. *И. А. Бровкина, М. Ю. Кориндясова*, Труды Московского авиационного института, 1975, вып. 319, стр. 38.
7. *H. J. Borchardt, F. Daniels*, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 41, 1957.
8. *F. Patat, K. Erlmeier*, Makromolek. Chem., *91*, 231, 1966.
9. *М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс*, Высокомолек. соед., *Б11*, 172, 1969.
10. *М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, В. Н. Стокозенко*, Пласт. массы, 1973, № 3, 20.
11. *С. И. Омельченко, Г. А. Бокало, К. В. Запунная*, Высокомолек. соед., *Б20*, 734, 1978.

УДК 541.64:543.422.23

МЕТОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ В МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛАХ

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

Для получения мочевино-формальдегидных смол (МФС) используют технический формалин, содержащий до 10 вес.% метанола [1]. Метанол влияет на ход синтеза МФС, так как смещает равновесие олигомеризации формальдегида в водном растворе [2]. При взаимодействии метанола с метилольными группами образуются метоксиметиленовые группы

$$>NCH_2OH + CH_3OH \rightleftarrows >NCH_2OCH_3 + H_2O.$$

Этерификация метилольных групп существенно влияет на растворимость, скорость отверждения и другие свойства смолы [3]. Химические методы определения эфирных групп [3] основаны на полном гидролизе и поэтому дают лишь суммарное содержание метоксиметиленовых групп, свободного метанола и его гемиформалей $CH_3(OCH_2)_nOH$. Раздельное определение свободного и связанного метанола возможно по спектрам ЯМР ^{13}C [4], но при малом их содержании время съемки спектра сильно возрастает.

В настоящей работе описан способ определения по спектрам ПМР метанола — свободного и связанного в виде гемиформалей и метоксиметиленовых групп — и приведены результаты, полученные в ходе синтеза смолы.

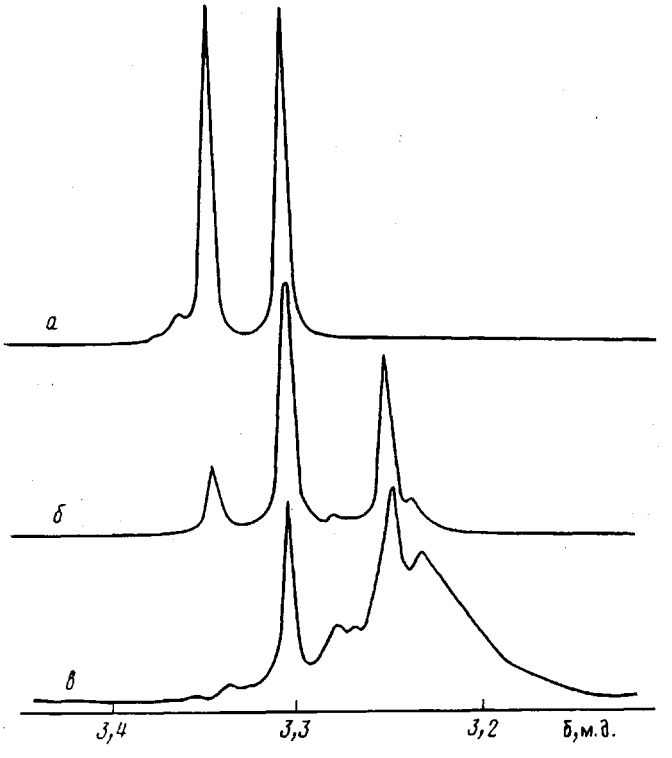
В работе использовали модельные соединения, синтезированные описанными в литературе методами,– метиловый эфир монометилолмочевины [5], диметиловый эфир диметилолмочевины [5], триметиловый эфир триметилолмочевины [6], диметоксидиметилурон [7].

Спектры ПМР снимали на ЯМР-спектрометре WH-90 «Брукер» на частоте 90 *МГц* при комнатной температуре в растворах в смеси H_2O–D_2O. Число накоплений 30–50. Внутренний стандарт – ацетонитрил, химический сдвиг которого равен 2,02 м. д. [8]. Для количественных определений применен метод коаксиальной ампулы [9]. Интегральную интенсивность линий сравнивали с интенсивностью сигнала раствора диоксана в капилляре диаметром 1,5 *мм*, закрепленном в ампуле для съемки спектра. Контрольные опыты показали удовлетворительное совпадение с данными химического анализа для раствора формальдегида и с данными ЯМР ^{13}C для образца МФС.

Для отнесения линий в спектрах МФС были сняты спектры ПМР модельных соединений. Метиленовые и метильные группы дают синглетные сигналы, химические сдвиги которых приведены в табл. 1.

На рисунке показана область сигналов метоксильных групп в спектрах ПМР реакционных смесей на трех стадиях синтеза МФС. Даже после съемки моделей полное отнесение всех плохо разрешенных пиков затруднительно. Это объясняется тем, что в смоле возможно большое число различных структур, неточно совпадающих с моделями, например частично метилированные метилолмочевины, олигомеры различной длины и т. д. Видно, однако, что сигналы в области 3,15—3,29 м.д. отвечают метоксиметиленовым группам $>NCH_2OCH_3$, сигнал при 3,30 м.д.— свободному метанолу, сигналы при 3,34—3,36 м.д.— гемиформалям CH_3OCH_2O-.

В табл. 2 приведены результаты анализа реакционной смеси на всех стадиях синтеза МФС. Главным выводом, следующим из этой таблицы,



Спектр ПМР мочевино-формальдегидной смолы (область сигналов метоксильных протонов): *а* — исходная смесь мочевины с формалином, *б* — после щелочной конденсации, *в* — готовая смола

является то, что образование метиленметоксильных групп заканчивается практически полностью уже на щелочной стадии конденсации. Далее содержание этих групп изменяется незначительно. Это свидетельствует об относительной инертности метиленметоксильных групп в реакциях смолообразования.

Большое количество свободного метанола сохраняется вплоть до упаривания смолы, когда он почти полностью отгоняется. Уменьшение содержания метоксильных групп при доконденсации объясняется увеличением массы реакционной смеси за счет добавляемой мочевины. При этом происходит также разложение гемиформалей по схеме $CH_3OCH_2OH+H_2O \rightarrow CH_3OH+HOCH_2OH$, обусловленное связыванием метиленгликоля с мо-

Таблица 1

Химические сдвиги в спектрах ПМР модельных соединений

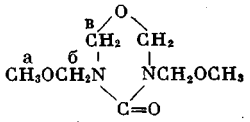
Соединение	Формула	Обозначение атома Н	Химический сдвиг м.д.
Метанол	$\overset{а}{CH_3}OH$	а	3,30
Гемиформаль метанола	$\overset{а}{CH_3}O\overset{б}{CH_2}OH$	а б	3,34 4,56
Метилаль	$\overset{а}{CH_3}O\overset{б}{CH_2}OCH_3$	а б	3,34 4,60
Метиловый эфир монометилолмочевины	$\overset{а}{CH_3}O\overset{б}{CH_2}NHC(=O)NH_2$	а б	3,25 4,50
Диметиловый эфир диметилолмочевины	$\overset{а}{CH_3}O\overset{б}{CH_2}NHC(=O)NHCH_2OCH_3$	а б	3,26 4,55
Триметиловый эфир триметилолмочевины	$(\overset{а}{CH_3}O\overset{б}{CH_2})_2NC(=O)NH\overset{в}{CH_2}O\overset{г}{CH_3}$	а б в г	3,29 4,76 4,60 3,27
Диметиоксидиметилурон		а б в	3,28 4,71 4,94

Таблица 2

Изменение содержания метоксильных групп в ходе синтеза МФС

Стадия синтеза (условия конденсации)	Содержание (вес.%) в пересчете на CH_3OH			
	CH_3OCH_2O-	CH_3OH	$CH_3OCH_2N<$	Всего
Исходный формалин	5,76	4,52	–	10,3
Смесь формалина и мочевины в мольном отношении 1 : 2 до нагревания	3,75	3,75	–	7,50
После щелочной конденсации (pH исходного р-ра 8,6; 98°; 20 мин.)	0,77	3,17	2,76	6,70
После кислой конденсации (pH исходного р-ра 4,5; 98°; 25 мин.)	0,97	2,79	2,63	6,39
После нейтрализации и упаривания под вакуумом до концентрации 66,5 вес.%	0,32	0,19	3,22	3,73
После доконденсации с мочевиной до мольного отношения 1 : 1,33 (pH 7,6; 60°; 30 мин.)	0,07	0,50	2,84	3,41

чевиной. В результате содержание гемиформалей уменьшается, а содержание свободного метанола соответственно возрастает.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
21 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Б. Цфасман*, Аналитический контроль в производстве карбамидных смол, «Лесная пром-сть», 1975.
2. *Z. Fiala, M. Navratil*, Collect. Czechosl. Chem. Commun., *39*, 2200, 1974.
3. *З. Вирпша, Я. Бжезиньский*, Аминопласты, «Химия», 1973.
4. *И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман*, Высокомолек. соед., *А19*, 776, 1977.
5. *R. P. Ludlam*, Analyst., *98*, 107, 1973.
6. *Y. Ito*, Kogyo Kagaku Zasshi, *64*, 382, 1961.
7. *C. D. Egginton, C. P. Vale*, Text. Res. J., *39*, 140, 1969.
8. *R. A. Jones, A. R. Katrizky, J. N. Murell*, J. Chem. Soc., 1962, 2576.
9. *K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda*, Organ. Magn. Reson., *9*, 518, 1977.