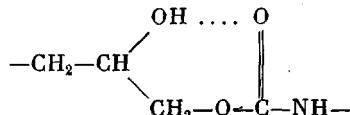


Фрагменте



Следовательно, этот фрагмент можно рассматривать как единое жесткое образование.

Таким образом, олигомеры, состоящие из чередующихся жестких полярных и гибких неполярных блоков, склонны к микрорасслаиванию на полярные и неполярные микрофазы. Следовательно, микрогетерогенность, обнаруженная в полиуретановых эластомерах и связанная с сегрегацией гибких неполярных от жестких полярных блоков, проявляется уже на стадии образования олигомеров.

Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
9 X 1979

#### Литература

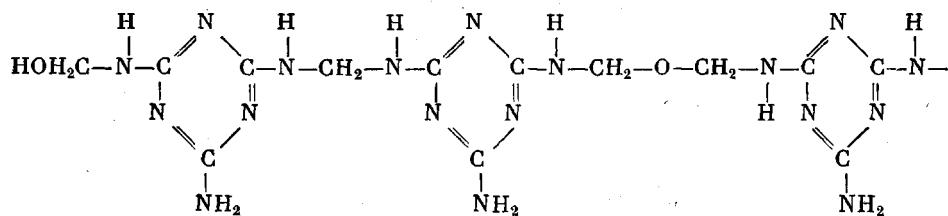
1. Ю. Л. Морозов, А. А. Берлин, Л. М. Прибылова, Ю. М. Альтер, Препринты Международной конференции по каучуку и резине, т. С-1, Киев, 1978.
2. Л. М. Прибылова, Ю. М. Альтер, Ю. Л. Морозов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A20, 144, 1978.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:539.2

## О СТРУКТУРЕ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Шеницина В. П., Продувалова С. С., Молоткова Н. Н., Горбунов В. Н.*

Основным свойством меламиноформальдегидных олигомеров (**МФО**) является их растворимость в воде. Однако чрезвычайно часто оказывается, что одинаковые по химическому составу МФО имеют различную растворимость, зависящую от режима их сушки. Развитые в последние годы представления о поворотной изомерии [1] позволяют предположить, что причиной различной растворимости МФО является смещение конформационного равновесия в цепи олигомера. В литературе [2, 3] имеется достаточно большое количество экспериментальных данных о существовании конформеров в молекулах гетероцепенных полимеров. В молекулах МФО конформационных изомеров не наблюдали, однако они могут существовать вследствие возможного поворота частей молекулы около связей C—N, C—O, присутствующих в метиленаминном, метиленэфирном и метиленовом мостиках:



Наличие в молекуле подвижных протонов в аминогруппах, концевых гидроксильных группах и акцепторов протонов может приводить к образованию водородных связей и стабилизации тех или иных конформеров.

Цель настоящей работы — выявить существование поворотных изомеров в МФО и объяснить на этой основе свойства олигомеров, полученных различными методами сушки.

Синтез МФО осуществляли при соотношении меламина и формальдегида 1 : 2,5, pH-среды 9—9,5 и температуре 80°. При достижении водного числа 3—3,5 колбу быстро охлаждали, конденсационный раствор разделяли на две части. Одну часть сушили распылением в вакууме на лабораторной установке при температуре 40°, в течение 15 мин (МФО-І). Вторую часть сушили на воздухе в тонком слое, на стекле, до постоянного веса в течение 2—3 дней (МФО-ІІ). ИК-спектры снимали на спектрофотометре JASCO-IRA-1. Образцы готовили в виде пасты в вазелиновом масле и 5%-ных растворов МФО в ДМСО. Растворы снимали в кювете  $\text{CaF}_2$  толщиной 0,05 мм. Свойства МФО-І и -ІІ представлены в таблице.

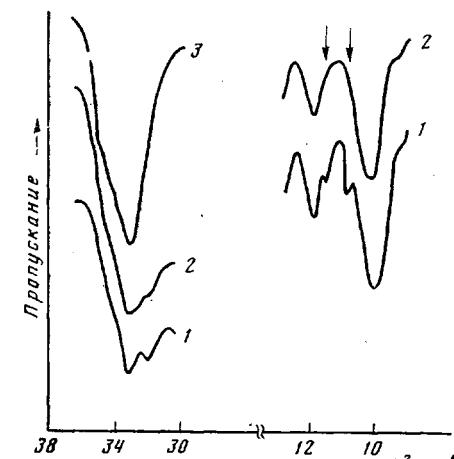
Как видно из таблицы, МФО, высушенные в различных режимах, при одинаковом химическом составе имеют различную растворимость в воде; температура размягчения МФО-ІІ выше почти на 40°.

На рисунке представлены ИК-спектры МФО-І и -ІІ, из которого видно, что основные полосы поглощения в спектрах обоих образцов совпадают по частоте и интенсивности. В спектре МФО-ІІ наблюдается появление двух новых полос 1120 и 1065  $\text{cm}^{-1}$ .

В работе [3] область 900—1100  $\text{cm}^{-1}$  выявлена авторами как конформационно-чувствительная при вращении около связи С—О—С в низкомолекулярных олигоэфирах. Поскольку в рассматриваемой нами системе имеет место аналогичное вращение, то можно рассматривать появление новых полос как результат смещения конформационного равновесия.

При растворении МФО-ІІ в горячей воде и последующей быстрой сушке растворимость, температура размягчения и ИК-спектры становятся идентичными МФО-І. Таким образом, сдвиг конформационного равновесия имеет обратимый характер.

Из-за различного конформационного набора молекулы олигомеров МФО-І и МФО-ІІ могут различаться формами водородной связи. Область спектра 3200—3400  $\text{cm}^{-1}$ , где проявляются валентные колебания NH и OH-групп, наиболее чувствительна к водородной связи. В спектрах МФО в этой области наблюдаются две полосы поглощения 3170 и 3310  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  и  $\nu_{\text{NH}}$ ). В спектре МФО-ІІ полоса 3170  $\text{cm}^{-1}$  сильнее, чем в спектре МФО-І (рисунок).



ИК-спектры: 1 — МФО-ІІ, 2 — МФО-І,  
3 — МФО в растворе в ДМСО

формами водородной связи. Область спектра 3200—3400  $\text{cm}^{-1}$ , где проявляются валентные колебания NH и OH-групп, наиболее чувствительна к водородной связи. В спектрах МФО в этой области наблюдаются две полосы поглощения 3170 и 3310  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  и  $\nu_{\text{NH}}$ ). В спектре МФО-ІІ полоса 3170  $\text{cm}^{-1}$  сильнее, чем в спектре МФО-І (рисунок).

Спектры растворов в ДМСО в этой области одинаковы, полоса поглощения имеет максимум 3310  $\text{cm}^{-1}$ . Отсутствие полосы поглощения 3170  $\text{cm}^{-1}$  в спектре раствора позволяет отнести ее к проявлению межмолекулярной водородной связи в системе олигомер — олигомер. Большая интенсивность этой полосы в спектре МФО-ІІ свидетельствует о большей доле межмолекулярной водородной связи в образце. Этим может быть объяснена пониженная растворимость МФО-ІІ. Повышение температуры, приводящее к ослаблению водородной связи, способствует растворению.

При исследовании МФО-І и -ІІ методом ДТА под давлением (ДТА-Д) было показано, что термограмма МФО-ІІ отличается от термограммы

МФО-І наличием эндотермического пика при температуре 120° (393К).

Нами исследованы ИК-спектры образцов МФО-ІІ, отобранных из прибора ДТА после каждого пика. После эндотермического пика 120° в спектре исчезают полосы поглощения 1120 и 1065 см<sup>-1</sup> и спектр МФО-ІІ становится идентичным спектру МФО-І. Исчезновение этих полос при нагревании свидетельствует о структурной перестройке в молекуле олигомера, связанной с конформационным переходом.

Все вышеизложенное позволяет представить, что молекулы МФО могут существовать в различных конформациях, вызванных вращением около связей С—О или С—Н. Повороты отдельных частей молекулы могут фиксироваться возникающими меж- или внутримолекулярными водородными связями. В водных растворах макромолекулы олигомера, в состав которых входят полярные группы, активно взаимодействуют с водою, обра-

#### Свойства МФО, полученных в различных режимах сушки

Образец	Растворимость *				Т° размягч.		Содержание, %		
	в воде при		ДМСО	ДМФ	капиллярный метод	ДТА-Д	влаги	метилольных групп	свободного формальдегида
	20°	80°							
МФО-І	+	+	+	+	85–95	40–50	1,5	29	2,2
МФО-ІІ	—	τ	+	+	120–130	45–90	1,5	29,3	2,2

\* + — растворим, — — нерастворим.

зая водородные связи олигомер — вода. При быстрой сушке, осуществляющейся при повышенной температуре в условиях интенсивного удаления влаги, происходит разрушение водородной связи олигомер — вода и переход молекул в метастабильное состояние. Медленное испарение воды из раствора заставляет олигомер принимать различные конформации, в которых реализуются освободившиеся при удалении воды водородные связи. Возникающие водородные связи могут фиксировать олигомер в более устойчивом состоянии, а тепловое воздействие приводит к выравниванию конформационного равновесия.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
10 X 1979

#### Литература

1. К. Блага, О. Червінка, Я. Ковар, Основы стереохимии и конформационного анализа, «Химия», 1974, стр. 192.
2. Ю. А. Чиргадзе, Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков, «Наука», 1965, стр. 134.
3. О. Б. Зубкова, Л. А. Грибов, А. Н. Шабадаш, Ж. прикл. спектроскопии, 16, 306, 1972.