

методом, вполне правомерно судить о закономерностях кинетики разрушения их полимерной сетки.

Авторы благодарят Ю. А. Ольхова за предоставление образцов и И. И. Назарову за помощь при обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
2. Ерофеев Л. Н., Ветров О. Д., Шумм Б. А., Исаев М. Ш., Манелис Г. Б. Приборы и техника эксперимента, 1977, № 2, с. 145.
3. Хитрин А. К. В кн.: Радиоспектроскопия: Материалы Всесоюзного симпозиума по магнитному резонансу. Пермь: Изд-во Пермского гос. ун-та, 1980, с. 107.
4. Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
5. Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 679.
6. Cluff E. F., Gladding E. K., Pariser R. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, № 8, p. 341.
7. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 199.
8. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 827.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.III.1981

УДК 541.64:543.422.23

О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕТИЛЕНМОЧЕВИНЫ

*Слоним И. Я., Лихина В. З., Горбунов В. Н.,
Алексеева С. Г., Урман Я. Г.*

Полиметиленмочевина (ПММ) образуется при конденсации мочевины с формальдегидом в кислой среде и представляет собой нерастворимый в воде и в органических растворителях белый порошок. Изучение структуры ПММ и условий ее образования необходимо для разработки технологии мочевиноформальдегидных смол (МФС), особенно в связи с вопросом о зависимости между их строением и растворимостью.

Предлагали различные циклические и линейные структуры ПММ [1, 2]. Наиболее вероятной, по литературным данным, считается структура из 6–8 остатков мочевины, соединенных метиленовыми мостиками, предложенная Штаудингером [3] на основании элементного анализа и Бехером [4] по ИК-спектрам. Однако прямых доказательств такой структуры, а также данных о природе концевых групп, насколько нам известно, нет.

В настоящей работе для определения структуры ПММ применен метод ЯМР-¹³C, успешно использованный ранее при изучении строения МФС [5].

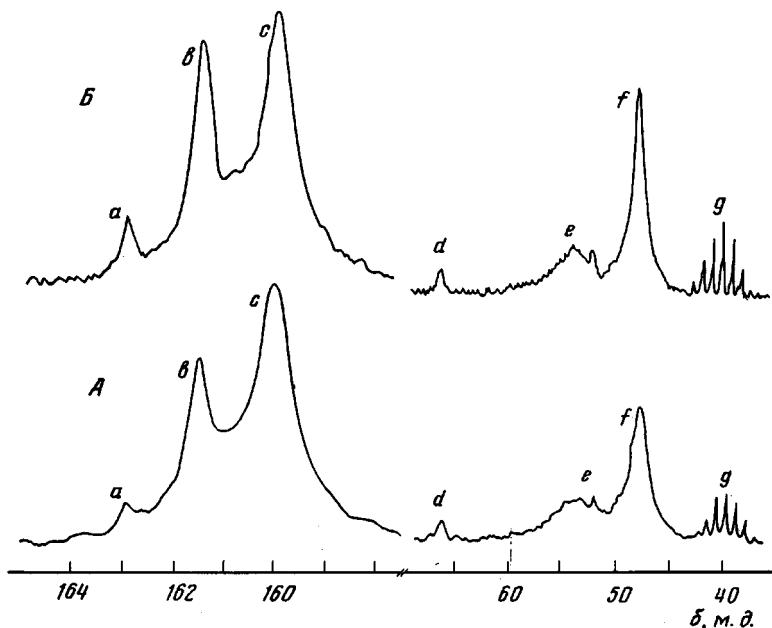
Образцы ПММ получали конденсацией мочевины с формальдегидом в течение 5–10 мин в присутствии и в отсутствие инициатора – персульфата калия. Условия конденсации приведены ниже. Осадок ПММ промывали горячей водой и сушили при комнатной температуре в вакууме.

Для съемки спектров ЯМР-¹³C в качестве растворителя использовали концентрированный (65 вес. %) водный раствор ZnCl₂. Концентрация ПММ 10–12 %. Спектры снимали на приборе «Брукнер WH-90» на частоте 22,63 МГц с развязкой ¹³C – {¹H} при комнатной температуре. Внутренним стандартом служил диоксан, для которого принят химический сдвиг 67,4 м.д. Добавление стандарта и калибровку химических

двигов проводили дополнительно после записи спектра, так как сигнал диоксана частично закрывает сигнал метиольных групп. Для стабилизации резонансных условий в ампулу диаметром 10 мм с образцом вставляли тонкую ампулу с дейтеродиметисульфоксидом. Сигнал ЯМР ^{13}C CD_3SOCD_3 – септет при 39,7 м.д. не закрывает сигналов ПММ.

Структурные параметры по спектрам рассчитывали на ЭВМ по методике, описанной в работе [6].

Спектры ЯМР- ^{13}C двух образцов ПММ приведены на рисунке. Отнесение линий (табл. 1) сделано сравнением со спектрами водных растворов МФС [5]. Основное отличие от спектров МФС – очень малая интенсив-



Спектры ЯМР- ^{13}C растворов ПММ в системе $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Частота 22,63 МГц; число накоплений 25 000. Области карбонильных и метиленовых атомов углерода показаны в разных масштабах; *A* – образец 1, полученный без инициатора; *B* – образец 2, полученный с персульфатом калия

ность сигналов метиольных групп и отсутствие сигналов ряда структурных фрагментов: метиленовых мостиков между двумя третичными атомами азота, метиольных групп у третичных атомов азота, диметиленэфирных мостиков, гемиформалей и сигналов свободного формальдегида. Наблюдали также смещение сигналов атомов углерода карбонильных групп в сторону сильного поля и сигналов метиленовых групп в слабое поле сравнительно с соответствующими сигналами в водных растворах МФС. Очевидно, оно связано с образованием комплексов с цинком (благодаря этим комплексам, вероятно, и происходит растворение ПММ в системе $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$).

В табл. 2 приведены результаты расчета параметров молекулы ПММ по спектрам ЯМР- ^{13}C . Они отвечают линейной структуре с небольшим числом разветвлений и с концевыми группами NH_2 . Для образца 2 наиболее вероятное строение молекулы описывается формулой

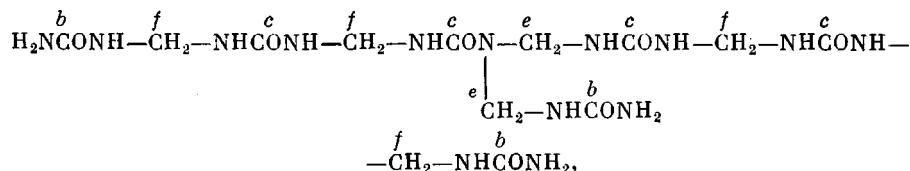


Таблица 1

**Отнесение сигналов в спектрах ЯМР-¹³C полиметиленмочевины
(Выделен атом C, дающий сигнал)**

Обозна- чение	Фрагмент		Химический сдвиг (м.д.) в растворе	
	структура	название	в системе $ZnCl_2-H_2O$	в воде (по дан- ным рабо- ты [5])
a	H_2NCONH_2	Карбонильные группы свободной мочевины	163,0	163,5
b	$H_2NCONHCH_2N\backslash$	Карбонильные группы монозамещенной мочевины	161,5	161,9
c	$\backslash NCH_2NHCONHCH_2N\backslash$	Карбонильные группы дизамещенной мочевины	160,0	160,4
d	$\backslash NCONHCH_2OH$	Метилольные группы у вторичного азота	66,2	65,1
e	$\backslash NCOH \begin{array}{c} CH_2NHCON \\ \diagdown \\ CH_2- \end{array} \backslash$	Метиленовые мостики у разветвлений	54,1	53,8
f	$\backslash NCONHCH_2NHCON\backslash$	Метиленовые мостики в линейной цепи	47,9	47,2
g	D_2CSOCD_3	Дейтеродиметилсульфоксид (внешний «захват»)	39,7	—

Таблица 2

Условия синтеза и характеристика образцов ПММ

Показатели	Образец, №	
	1	2
Условия синтеза		
Отношение М:ФА * в загрузке	1:1	1:1
T°	45	45
pH	2,6	5,0
Инициатор	—	$K_2S_2O_8$
Характеристика молекулы		
Отношение М:ФА	1:0,97	1:0,82
Число остатков М	8,3	6,6
Число метиленовых мостиков	7,7	6,4
Число метилольных групп	0,3	0,1
Число первичных атомов азота	3,3	3,4
Число вторичных атомов азота	11,9	8,8
Число третичных атомов азота (разветвлений)	1,4	0,9
Молекулярная масса	610	450

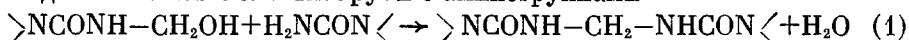
* М — мочевина, ФА — формальдегид.

в которой буквы над атомами углерода соответствуют пикам на спектре. Одна из десяти молекул имеет концевую метилольную группу. Молекулы ПММ образца 1 имеют такую же структуру, но на 1–2 звена больше. Штаудингер [3] предлагал линейную структуру с концевой метилольной группой



где $x=5-7$. По спектрам видно, что содержание метилольных групп в ПММ в действительности значительно ниже. Именно этим может быть обусловлена нерастворимость ПММ в воде в отличие от хорошо растворимых мочевиноформальдегидных олигомеров, получаемых конденсацией при pH 5–8 и содержащих 2–3 метилольных группы на молекулу. Может иметь значение также несколько большая ММ: 500–600 по сравнению с 200–300 для МФС. Наличие разветвлений в молекуле ПММ подтверждается также данными ИК-спектроскопии [4].

В присутствии перекисного инициатора образование ПММ происходит при более высоких значениях pH, чем без инициатора. Кислотность среды очень сильно влияет на скорость образования метиленового мостика при взаимодействии метилольных групп с аминогруппами



При повышении pH от 2,6 до 5,0 константа скорости конденсации уменьшается более чем на два порядка [2]. Однако введение инициатора позволяет при pH 5,0 получить ПММ такого же строения, что и без него в сильно кислой среде. Следовательно, персульфат калия увеличивает скорость конденсации по меньшей мере в 100 раз. Аналогичное явление, обнаруженное нами ранее [7] при прибавлении к раствору монометиломочевины в ДМСО перекиси бензоила, подтверждает предположение о возможности образования в качестве промежуточной стадии в реакции (1) азометиновых групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jong J. I., Jonge J. Recueil trav. chim., 1953, t. 72, № 11, p. 1027.
2. Вирша З., Бжезинский Я. Аминопласти. М.: Химия, 1973.
3. Staudinger H., Wagner H. Makromolek. Chem., 1954, B. 12, S. 168.
4. Becher H. J. Chem. Ber., 1956, B. 89, S. 1593.
5. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 776.
6. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М., Смирнова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2286.
7. Горбунов В. Н., Яшина В. З., Слоним И. Я., Урман Я. Г. Пласт. массы, 1970, № 8, с. 28.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
6.IV.1981

УДК 541.64:547.1'128:532.78

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Чистов С.Ф., Скороходов И.И., Демкина Р.Н.

Известно, что полидиметилсилоксаны линейной структуры (ПДМС) с вязкостью <40 сСт легко кристаллизуются ниже -60° [1]. Интересно выяснить, как будет проходить кристаллизация ПДМС из бинарных систем, в которых, согласно теории трехмерного параметра растворимости [2], можно было ожидать совместимости в жидким состоянии.

С этой целью в данной работе методом дифференциальной калориметрии были изучены бинарные системы: ПДМС – гексан, ПДМС – ундекан, ПДМС – слабофенилированный полидиметилметилфенилсилоксан (ПФМС) и две системы ПДМС – полизтилсилоксан (ПЭС-I и ПЭС-II),