

УДК 541.64:542.954

## ОБ ОТВЕРЖДЕНИИ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ЦИКЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

*Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Смирнова Л. Н.,  
Пуховицкая А. Н., Потехина Е. С., Эксанова Н. Д.*

Методом ИК-спектроскопии изучено отверждение мочевиноформальдегидных олигомеров циклической структуры. Показано, что в условиях отверждения под действием кислых катализаторов происходит частичное гидролитическое расщепление триазиноновых циклов с NH-карбамидным фрагментом. Отвержденная смола представляет собой пространственную сетку с включенными в нее полностью замещенными циклами.

Ранее [1] был описан процесс образования триазиноновых циклов с различной степенью замещения при синтезе мочевиноформальдегидных олигомеров (МФО) в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) и аммиака. В литературе отсутствуют данные о поведении циклов при отверждении МФО под действием кислых катализаторов. В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследовано отверждение МФО и высказаны предположения о характере происходящих процессов.

Исследовали МФО, полученные в присутствии ГМТА или аммиака в одну (табл. 1, образцы I–VI) и две (VII–X) стадии, с конечным мольным соотношением мочевина : формальдегид = 1 : 1,75. В качестве отвердителя использовали  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в количестве 1%. Для получения сухих смол растворы МФО сушили в вакуумном шкафу при 40° до постоянного веса.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» в области 2000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы отверженных МФО готовили в виде таблеток, запрессованных в КВг, жидкие смолы – в виде пленок на пластинах КВг и KRS-5. Содержание метильных групп определяли по методике [2], количество триазиноновых циклов и их распределение – по замещению на азоте как в работе [1]. Общее содержание (в процентах) третичного азота рассчитывали по разности

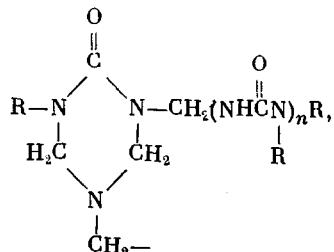
$$100(1 - D_{1550}/D_{1650}) = c,$$

где  $D_{1650}$  и  $D_{1550}$  – оптические плотности полос поглощения 1650 и 1550  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связи амид I и амид II соответственно. Полоса поглощения 1650  $\text{cm}^{-1}$  принята за стандартную. В линейных производных мочевины это отношение равно единице. Так как в полосу поглощения 1550  $\text{cm}^{-1}$  дает вклад третичный азот, включенный в цикл, суммарное количество образовавшихся разветвлений и сшивок  $x$  (в процентах) рассчитывали по формуле

$$x = [c - (c_1 + \frac{1}{2}c_2)],$$

где  $c$  – общая концентрация третичного азота в МФО,  $c_1$  – концентрация полностью замещенных циклов,  $c_2$  – концентрация NH-содержащих циклов.

Олигомер, содержащий циклические структуры, можно представить следующим образом:



где  $n=2-6$ , а  $R=H$  или  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

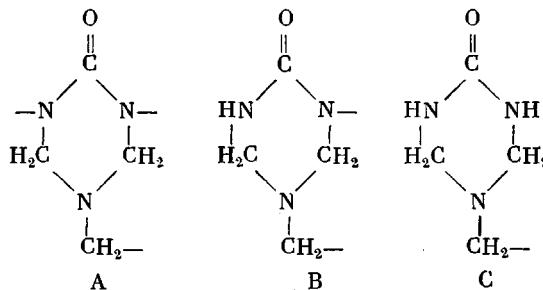
Таблица 1

## Содержание триазиноновых циклов в отверженных МФО

Образец МФО	Исходное состояние образцов	Количество циклов на сухой остаток *, %							
		с			с <sub>1</sub>			с <sub>2</sub>	
		до отверждения	T <sub>130</sub>	T <sub>150</sub>	до отверждения	T <sub>130</sub>	T <sub>150</sub>	до отверждения	T <sub>130</sub>
I	Раствор	23,8	19,2	19,1	17,2	17,7	18,0	6,6	1,5
II	Сухой	23,8	23,0	22,8	17,2	18,0	18,1	6,6	5,0
III	Раствор	31,4	23,2	23,0	20,0	20,1	20,0	11,4	3,1
IV	Сухой	31,4	26,6	25,6	20,0	20,1	19,8	11,4	6,5
V	Раствор	26,3	19,0	14,5	16,0	18,0	14,0	10,3	1,0
VI	Сухой	26,3	20,9	17,2	16,0	16,0	16,0	10,3	4,9
VII	Раствор	12,8	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	2,8	—
VIII	»	25,6	16,0	15,0	16,4	16,0	16,0	9,2	—
IX	»	31,8	19,0	19,0	19,5	19,0	19,0	12,3	—
X	»	42,0	23,0	23,0	25,6	23,0	23,0	16,4	—

\* с — общее количество циклов; с<sub>1</sub> — число полностью замещенных циклов; с<sub>2</sub> — количество NH-содержащих циклов.

Триазиноновые циклы могут находиться либо в середине цепи (структура А), либо на конце, причем концевой фрагмент может быть присоединен к цепи через метиленовый мостик аминного (С) или карбамидного азота (В). В рассматриваемом случае структурные фрагменты можно представить как в работе [1]



Циклы В и С мы будем рассматривать как NH-содержащие.

Для ряда исследуемых отверженных смол нами проведена оценка общего и раздельного количества каждого вида циклов. В табл. 1 представлена зависимость числа циклов от температуры отверждения водных растворов и сухих МФО, полученных как одностадийным, так и двухстадийными методами. Независимо от количества циклов в исходном МФО в процессе отверждения наблюдается уменьшение их числа. Сравнение результатов отверждения водных растворов и сухих смол при одинаковом исходном содержании циклов (I и II, III и IV, V и VI) показало, что их уменьшение в большей степени наблюдается в присутствии воды. Очевидно, при отверждении идет частичное разрушение циклов. Подсчет количества циклов и их распределения выявил, что расщеплению подвергаются лишь NH-содержащие циклы, а количество полностью замещенных циклов остается неизменным как в случае водных растворов, так и для сухих смол (табл. 1, образцы I—VI).

В ряде случаев после добавления отвердителя уже при комнатной температуре происходит уменьшение числа циклов в МФО, полученных в две стадии (МФО<sub>д</sub>), причем на величину, равную количеству NH-замещенных циклов. Содержание метиольных групп за это время изменяется незначительно. Как видно из табл. 1, число циклов в отверженных МФО<sub>д</sub> (VII—X) равно количеству полностью замещенных циклов А и не зависит от температуры отверждения. Ускорение расщепления циклов связано с повышенным содержанием низкомолекулярных соединений в МФО<sub>д</sub>.

Все изложенные выше результаты эксперимента позволяют предположить, что в условиях отверждения происходит гидролитическое расщепле-

Таблица 2

## Превращение функциональных групп в отверженных МФО

Образец МФО	Содержание циклов в исходном МФО, %	Степень сшивания, %	Конверсия метилольных групп, %	Превращение NH-содержащих циклов, %
I (МФО <sub>о</sub> )	24,5	24	78	40
VII (МФО <sub>д</sub> )	24,5	30	71	100
III (МФО <sub>о</sub> )	31,5	33	90	65
IX (МФО <sub>д</sub> )	31,5	36	72	100

ние триазиновых NH-содержащих циклов под действием кислых катализаторов в присутствии воды. Заместители при атомах азота влияют на распределение электронной плотности триазинового кольца. Методом CNDO/2 рассчитана электронная заселенность C—N связи амидного фрагмента для урона и диметилуриона [3]. Показано, что для урона она составляет 0,599e, в то время как для диметилуриона 0,771e. Очевидно, разрушение NH-содержащих циклов связано с различной прочностью связи C—N в замещенном и незамещенном циклах. МФО с полностью замещенными циклами А стабильны в условиях отверждения.

Различная глубина превращения NH-содержащих циклов влияет и на степень превращения других функциональных групп, участвующих в отверждении. В табл. 2 приведены данные по конверсии метилольных групп, по степени сшивания, а также по превращению циклов в отверженных водных растворах МФО, полученных одностадийным (образцы I, III) и двухстадийным методами (образцы VII, IX) при приблизительно одинаковом содержании их в исходном МФО. Из сравнения результатов видно, что в МФО<sub>д</sub> при полном расщеплении NH-содержащих циклов степень сшивания увеличивается: конверсия метилольных групп составляет ~70%, в то время как в МФО<sub>о</sub> она несколько выше. Можно предположить, что NH-группа, образовавшаяся после разрушения цикла, находится в активированном состоянии, повышающем ее реакционную способность и, следовательно, степень сшивания. Большая конверсия метилольных групп в МФО<sub>о</sub> связана с их взаимодействием между собой, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полосы поглощения 1180 см<sup>-1</sup>, характерной для метиленэфирной группы.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что при отверждении МФО циклической структуры происходит гидролитическое расщепление NH-содержащих циклов. Процессы в МФО связаны не с деструкцией олигомера, а с превращением части циклических структур в линейно-разветвленные, принимающие участие в образовании пространственно-спирального МФО, содержащего в своей структуре полностью замещенные циклы.

## ЛИТЕРАТУРА

- Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Пуховицкая А. Н., Смирнова Л. Н., Никишина Э. И., Потехина Е. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1730.
- Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Френкель М. Д., Тихомирова Е. Е., Гурман И. М., Аксельрод Б. Я., Потехина Е. С., Майзель Н. С., Лагучева Е. С., Кочнов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1945.
- Пшеницына В. П., Лыгина И. А. Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 33, № 6, с. 1065.

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
18.I.1983

### ON CURING OF UREA-FORMALDEHYDE OLIGOMERS OF CYCLIC STRUCTURE

*Pshenitsyna V. P., Molotkova N. N., Smirnova L. N.,  
Pukhovitskaya A. N., Potekhina Ye. S., Eksanova N. D.*

#### Summary

The curing of urea-formaldehyde oligomers of cyclic structure has been studied by IR-spectroscopy method. The partial hydrolytic splitting of triazinone cycles with NH-carbamide fragment under the action of acidic catalysts in conditions of curing is shown. The cured resin is a three-dimensional network in which completely substituted cycles are incorporated.