

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

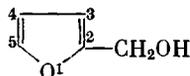
УДК 541.64:543.422.23:547.724

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ¹³С МОДИФИКАЦИИ
МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ФУРИЛОВЫМ СПИРТОМ

Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Аршава Б. М., Покровский С. Л.,
Окунев П. А.

Разработан метод определения по спектрам ЯМР ¹³С строения продуктов взаимодействия фурилового спирта с мочевиной и формальдегидом. В нейтральной среде образуются гемиформали. Кипячение при pH 5,5 приводит к образованию диметиленэфирных мостиков между фурановыми циклами и атомами азота остатков мочевины, так что добавка химически встраивается в структуру смолы. При pH 3,5 образуются метиленовые мостики между циклами и вторичными атомами азота; значительная часть фурилового спирта реагирует по второму α-углеродному атому фуранового цикла. В отвержденной смоле имеются также метиленовые мостики между фурановыми циклами и третичными атомами азота остатков мочевины.

Фуриловый спирт (ФС), формула которого приведена ниже, применяется для улучшения свойств



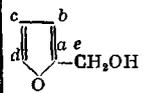
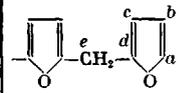
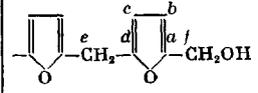
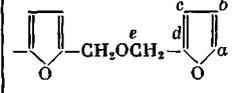
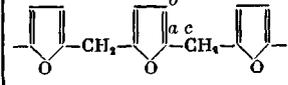
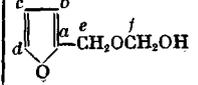
мочевиноформальдегидных смол (МФС) для литевых стержней и других целей [1]. Реакции, происходящие при модификации МФС добавкой ФС, изучались в работах [2, 3]. Однако проведенные аналитические определения недостаточны для установления структуры образующихся соединений и механизма модификации.

В настоящей работе для изучения системы ФС — формальдегид (ФА) — мочевины (М) использован метод ЯМР ¹³С, который применялся ранее для изучения растворов ФА [4] и МФС [5]. ФС может вступать в реакции с ФА и с метилольными производными М. Это приводит к появлению большого числа дополнительных сигналов в спектрах МФС, и без того достаточно сложных [5]. Для облегчения интерпретации наряду с системой ФС — ФА — М были сняты также спектры продуктов самоконденсации ФС и системы ФС — ФА.

В работе использовали следующие образцы. Продукт самоконденсации ФС при 96–98° и pH 2,1 в течение 90 мин; непрореагировавший ФС отмыт водой (образец 1). Продукт, образующийся при смешении ФС с ФА в отношении 1:1 при комнатной температуре и нейтрализации (образец 2). Реакционная смесь, полученная смешением ФС с безметанольным формалином при соотношении ФС:ФА=1:1, кипячением 30 мин при pH 3,5 и нейтрализацией (образец 3). Продукт общего состава М:ФА:ФС=1:2,5:0,67, полученный конденсацией М с формалином при кипячении в течение 20 мин при pH 8 и 30 мин при pH 5,5 с последующей нейтрализацией и добавлением ФС (образец 4). Продукт, отличающийся от образца 4 тем, что ФС добавляли в начале конденсации (образец 5). Реакционная смесь, полученная так же, как образец 5, но с дополнительным кипячением 20 мин при pH 3,5 (образец 6). Отвержденная смола М:ФА=1:2,5, полученная конденсацией при кипячении 20 мин при pH 8 и 30 мин при pH 5,5, нейтрализацией, отгонкой воды в вакууме до сухого остатка 76%, отверждением с 5 вес.% о-фосфорной кислоты (65%-ной) в тонком слое при комнатной температуре, термообработкой в течение 5 мин при 100° (образец 7). Модифицированная смола М:ФА:ФС=1:2,5:0,65, полученная аналогично образцу 7, но с добавлением ФС перед отверждением (образец 8). Для приготовления образцов применяли технический ФС, технический или безметанольный формалин и М квалификации ч.д.а. Перед съемкой спектров к реакционным смесям прибавляли ДМСО так, чтобы отношение вода:ДМСО составляло 1:3 по весу.

Спектры ЯМР ¹³С растворов снимали на частоте 22,63 МГц при 30° на спектрометре WH-90 «Брукер» с шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия ¹³С — {¹H}. Для стабилизации резонансных условий в ампулу с образцом вставляли

Химические сдвиги ФС, продуктов его самоконденсации и взаимодействия с ФА и М

Соединение (фрагмент)		Химические сдвиги, м. д.						
название	структура	a	b	c	d	e	f	g
ФС (I)		155,8	108,4	111,6	143,3	56,8	—	—
Концевой цикл олигомера, связанный метиленовым мостиком (II)		142,2	111,1	107,1	151,8	27,5	—	—
Концевой цикл олигомера с метилольной группой (III)		154,7	108,6	107,1	151,5	27,5	56,7	—
Концевой цикл олигомера, связанный диметиленэфирным мостиком (IV)		143,4	111,1	110,2	152,1	63,7	—	—
Средний цикл олигомера (V)		151,0	108,0	27,5	—	—	—	—
Гемиформаль ФС (VI)		152,6	110,5	111,6	144,0	61,2	88,4	—

Соединение (фрагмент)		Химические сдвиги, м. д.						
название	структура	a	b	c	d	e	f	g
Гемиформаль ФС с димером ФА (VII)		152,2	110,8	111,6	144,0	61,8	91,0	86,4
Диметиллолфуран (VIII)		155,3	109,1	56,8	-	-	-	-
Гемиформаль диметиллолфурана (IX)		152,1	111,2	109,1	156,0	56,8	61,2	88,4
Остаток ФС, присоединенный метиленовым мостиком к N _{сгор} мочевины (X)		154,9	108,4	111,6	143,3	37,6	-	-
Остаток ФС, присоединенный диметиленэфирным мостиком к N _{сгор} мочевины (XI)		152,4	110,5	111,6	144,0	61,8	71,2	-
Остаток ФС, присоединенный диметиленэфирным мостиком к N _{трет} мочевины (XII)		152,4	110,5	111,6	144,0	61,8	77,1	-

Характеристика МФС, модифицированных ФС

Образец, №	Содержание соединений и фрагментов, % от исходного ФС						
	I	VI	VII	XI	XII	X	VIII и его производные
4	82	14	4	—	—	—	—
5	50	11	2	30	3	—	4
6	16	8		8		6	62

тонкую ампулу с $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Калибровку химических сдвигов проводили по сигналу $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ при 40,5 м.д.

Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле снимали на спектрометре СХР-200 «Брукер» с мощной дипольной развязкой, кросс-поляризацией и вращением образца под магическим углом. Условия съемки спектров: частота 50,3 МГц; комнатная температура, напряженность высокочастотного поля на частотах резонанса протонов и углерода 1,2 и 4,8 мТл; длительность контакта спиновых систем ^1H и ^{13}C 0,5 мс; скорость вращения ротора из дейтерированного ПММА 3 кГц; число накопленных 500–1000 с интервалом между циклами 5 с, ширина полос 20 кГц. Значения интерферограммы отбирали в течение 50 мс, заносили в память объемом 8 К и перед фурье-преобразованием умножали на экспоненциальную функцию, отвечающую уширению линий на 20 Гц. Химические сдвиги калибровали по сигналу СН в спектре адамантана при 29,2 м.д.

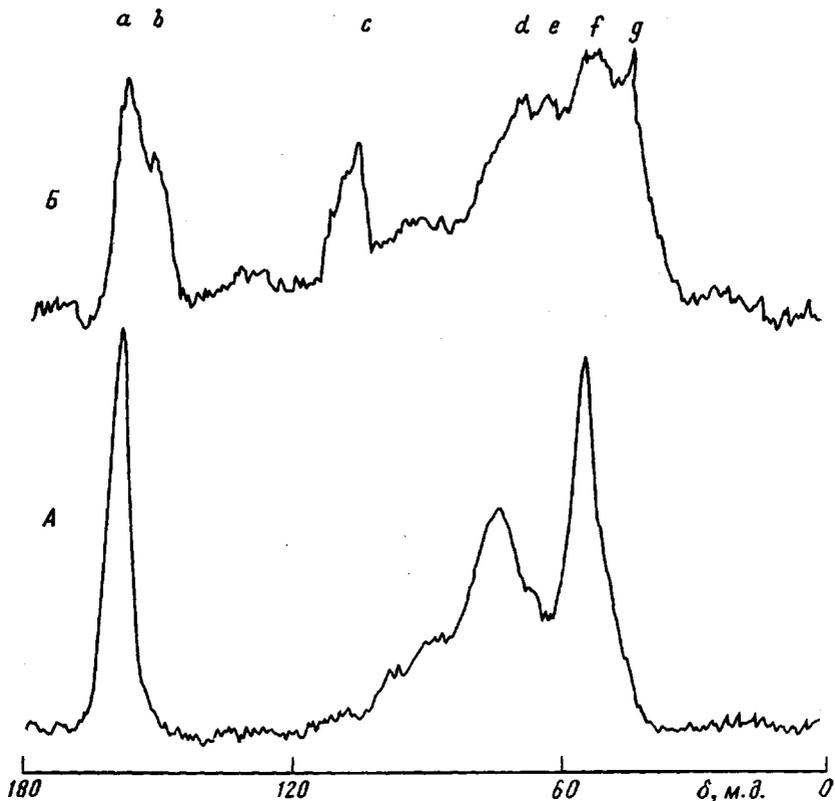
Отнесение линий в спектрах ЯМР ^{13}C . Для отнесения линий в спектрах использованы опубликованные ранее результаты изучения растворов ФА [4] и МФС [5], литературные данные по спектрам ФС и его олигомеров [6] и гемиформалей [7], а также предложенная в работе [6] аддитивная схема для расчета хим. сдвигов. Хим. сдвиги ФС, его олигомеров, гемиформалей и продуктов реакции с МФС приведены в табл. 1. Применявшийся в работе растворитель удобен тем, что позволяет избежать нежелательной процедуры высушивания водных реакционных систем и сразу добавлением ДМСО получить устойчивые, не изменяющиеся при хранении растворы [5]. Следует отметить, что хим. сдвиги, измеренные в этом растворителе, при использовании в качестве внутреннего стандарта сигнала ДМСО заметно (в пределах 0,1–0,2 м.д.) меняются при изменении температуры, pH и состава раствора. Но при этом взаимное расположение пиков в спектре сохраняется, так что отнесение может быть выполнено однозначно.

Самоконденсация фурилового спирта. Спектр образца 1 аналогичен приведенному в работе [6]. В нем имеются сигналы концевых циклов олигомеров, связанных метиленовыми мостиками (табл. 1, цикл II), таких же циклов с метилольной группой (III), концевых циклов, связанных диметиленэфирными мостиками (IV) и средних циклов олигомеров (V). Отношение интенсивностей сигналов атомов С-3, С-4 концевых и средних циклов отвечает образованию коротких олигомерных цепочек, состоящих в среднем из трех фурановых циклов. Метиленовые мостики содержат 71%, диметиленэфирные мостики — 12%, метилольные группы — 17% всех имеющихся метиленовых атомов углерода.

Взаимодействие фурилового спирта с формальдегидом. При смешении ФС с ФА на холоду в нейтральной среде (образец 2) наблюдается лишь образование гемиформали VI и небольшого количества гемиформали VII с двумя молекулами ФА. При исходной загрузке ФС:ФА=1:1 отношение I:VI:VII в реакционной смеси равно 1:0,9:0,2. В этом же образце отношение содержания метиленгликоля $\text{НОСН}_2\text{ОН}$ к содержанию димера $\text{Н}(\text{ОС}_2\text{Н})_2\text{ОН}$ равно 1:0,36. Очевидно, константа $K_{\text{гф}}$ образования гемиформали ФС в 2,4 раза больше, чем константа димеризации ФА K_2 . Принимая для K_2 значение 5,7 [4], получаем $K_{\text{гф}}=15$, в согласии с результатами работы [7] по спектрам ПМР. Это соответствует свободной энергии образования гемиформали $-\Delta G=8,2$ кДж/моль. Точка, отвечающая гемиформалию ФС, удовлетворительно ложится на приведенную в работе [8] прямую корреляции между свободной энергией и хим. сдвигом $^{13}\text{CH}_2\text{ОН}$.

Кипячение смеси ФС с ФА в течение 30 мин при pH 3,5 (образец 3) приводит к появлению в спектре сигналов, отвечающих продуктам VIII и IX реакции ФС по второму α -атому углерода (С-5). Интенсивность сигналов сравнительно мала, и для каждого из этих продуктов соответствует 5–7% всего ФС в системе. В работе [9] по данным ПМР-спектроскопии рассчитано, что при кипячении ФС с ФА очень медленно идет реакция образования второй метилольной группы (С-5) $-\text{СН}_2\text{ОН}$. Этот расчет сделан косвенным путем — по балансу сигналов метилольных и других групп. Прямое доказательство образования соединений типа VIII и IX удастся лишь по спектрам ЯМР ^{13}C .

Взаимодействие фурилового спирта с мочевиноформальдегидной смолой. В табл. 2 приведены данные, характеризующие состояние ФС в модифицированных МФС. Анализ спектра мочевиноформальдегидного конденсата после прибавления ФС (образец 4) показывает, что при введении ФС при комнатной температуре в нейтральной среде происходит перераспределение формальдегида с образованием гемиформалей ФС. Совместная конденсация М с ФА и ФС в слабощелочной, а затем в



Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле отвержденных МФС: без модификатора – образец 7 (А) и модифицированной фуриловым спиртом – образец 8 (Б)

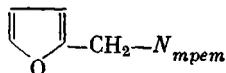
кислой среде при pH 5,5 (образец 5) приводит к образованию значительного количества диметиленэфирных мостиков между фурановыми циклами и мочевиной (преимущественно типа XI с вторичными атомами азота).

Лишь небольшая часть ФС реагирует с ФА по атому С-5 с образованием диметиллольных фурановых производных, которые в свою очередь могут вступать в реакцию с метилольными группами мочевины. Дополнительное кипячение при большей кислотности среды (образец 6) резко ускоряет реакцию по атому С-5. За 20 мин при pH 3,5 более половины исходного ФС образует соединения типа VIII и их производные. Идентификация фрагментов и количественный расчет по спектру образца 6 затруднен из-за уширения и частичного перекрытия сигналов. Вероятно, помимо диметиленэфирных мостиков $\text{Ф}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}$, где Ф – остаток фурана, типов XI и XII идет образование аналогичных мостиков между М и диметиллофураном $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ф}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}$. Возникают также метиленовые мостики типа X между циклами и остатками мочевины. Однако из спектра однозначно следует, что самоконденсация ФС с образованием мостиков $\text{Ф}-\text{CH}_2-\text{Ф}$ в этих условиях не происходит. В работах [2, 3] на основании того, что при кипячении ФС при pH 4,0 не идет его самоконденсация, сделан вывод о том, что в этих же условиях не может иметь место реакция метилольных производных мочевины с ФС по атому С-5. Полученные нами результаты показывают неправомочность такого вывода: очевидно, в присутствии в системе ФА реакция ФС по атому С-5 может происходить в более мягких условиях, чем без ФА.

Отверждение смолы. Спектры отвержденных смол приведены на рисунке. Сигналы уширены вследствие наложения пиков ряда близких по строению фрагментов (дисперсия хим. сдвигов), а также из-за влияния магнитного момента ^{14}N , существенного даже при высокой рабочей частоте [10]. Тем не менее в согласии с данными по растворам МФС [5] в спектре немодифицированной смолы можно выделить сигналы а СО при 159 м.д.; d CH_2 в фрагментах $\text{N}_{\text{трет}}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{N}_{\text{втор}}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $\text{N}_{\text{трет}}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $\text{N}_{\text{втор}}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $\text{N}_{\text{трет}}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ в области 70–80 м.д.; e $\text{N}_{\text{втор}}-\text{CH}_2\text{OH}$ при 65–66 м.д.; f CH_2 в мостиках $\text{N}_{\text{трет}}-\text{CH}_2-\text{N}_{\text{трет}}$, $\text{N}_{\text{трет}}-\text{CH}_2-\text{N}_{\text{втор}}$, $\text{N}_{\text{втор}}-\text{CH}_2-\text{N}_{\text{втор}}$ и группах OCH_3 в области 48–63 м.д.

В спектре отвержденной модифицированной смолы уширение еще сильнее, поскольку возрастает число различных структур. Появляются пики б – атомов С-2 и С-5 фурановых циклов при 140–153 м.д.; с – атомов С-3 и С-4 циклов при 105–115 м.д., а также новый сигнал в более сильном поле g. Его хим. сдвиг 45 м.д. отвечает рас-

считанному по аддитивной схеме для мостиков типа



Таким образом, данные ЯМР ¹³C в растворе и в твердом теле показывают, что модифицирующая добавка ФС химически встраивается в структуру МФС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Starzynska K. Polimer-tworz. wielkocząsteczk., 1974, v. 19, № 7, p. 314.
2. Потиевская С. А., Гогель Т. Л. Химия и технология. Респ. межвед. научно-техн. сб. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1968, вып. 13, с. 30.
3. Starzynska K. Polimer-y-tworz. wielkocząsteczk., 1982, v. 27, № 12, p. 474.
4. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Аксельрод Б. Я., Урман Я. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 12, с. 919.
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. Fawcett A. H., Dadamba W. Makromolek. Chem., 1983, B. 183, № 11, S. 2799.
7. Faix F., Boros-Gyevi E., Baitz-Gacs E., Tudos F. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, B. 72, S. 85.
8. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1477.
9. Boros-Gyevi E., Kajtar-Peredy M., Varhegyi G., Hemela J. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, B. 54, S. 31.
10. Maciel G. E., Szeverenyi N. M., Early T. A., Myers G. E. Macromolecules, 1983, v. 16, № 4, p. 598.

Владимирский политехнический институт
Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
16.IV.1984

¹³C NMR STUDY OF MODIFICATION OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS BY FURYL ALCOHOL

Slonim I. Ya., Alekseeva S. G., Arshava B. M.,
Pokrovskii S. L., Okunev P. A.

Summary

The method of determination of the structure of products of interaction of furyl alcohol with urea and formaldehyde from ¹³C NMR spectra has been worked out. In neutral medium hemiformals are formed. Boiling at pH=5.5 results in formation of dimethylene ester bridges between furan cycles and nitrogen atoms of urea residues, so the additive is chemically incorporated into the resin structure. At pH=3.5 the methylene bridges between cycles and secondary nitrogen atoms are formed, the significant fraction of furyl alcohol reacts via the second α -carbon atom of the furan cycle. In cured resin the methylene bridges between furan cycles and tertiary nitrogen atoms of urea residues are present too.

УДК 541.64:547.458.82:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИМЕТИЛФТАЛАТОМ

Зарудаева С. С., Петьков В. И., Рабинович И. Б., Кирьянов Е. В.

По калориметрическим данным рассчитаны термодинамические функции смешения диацетата целлюлозы с диметилфталатом и двумя методами определена термодинамическая совместимость полимера с пластификатором. Описана картина стеклования смесей полимер — диметилфталат во всей области их соотношений. Выявлены условия кристаллизации диметилфталата в его смеси с диацетатом целлюлозы.

В связи с тем что диацетат целлюлозы (ДАЦ), пластифицированный диметилфталатом (ДФФ), широко применяют в промышленности для получения этролов, необходимы данные о совместимости полимера с пластификатором.

ДАЦ содержал 55,8 вес.% связанной уксусной кислоты. $\bar{M}_w \sim 7,2 \cdot 10^4$, зольность 0,04 вес.%. ДМФ марки ч. дополнительно очищали по методике, описанной в работе [1], фракционировали в вакуумной колонке при 2,67 кПа и отбирали фракцию, кипев-