

ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ  $^{13}\text{C}$  ВЫСОКОГО  
РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
ТРИАЗИНОВЫХ ЦИКЛОВ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ  
МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

*Слоним И. Я., Аршава Б. М., Пшеницына В. П.,  
Молоткова Н. Н.*

Мочевиноформальдегидные смолы (МФС) могут содержать циклы, которые либо уже были в использованных для синтеза мономерах (этиленмочевине, алкилтриазинонах и др.), либо образовались в процессе поликонденсации [1]. В частности, триазиноновые циклы образуются при конденсации мочевины с формальдегидом лишь в присутствии аммиака или его производных — алкиламинов, гексаметиленететрамина (ГМТА) [2, 3]. Однако представляет интерес идентификация циклов в отверженной смоле, так как отверждение, которое проводится, как правило, прессованием при высокой температуре [4], может привести к серьезным изменениям структуры. Ранее [5] методом ИК-спектроскопии было обнаружено, что переход в отверженное состояние линейно-разветвленных МФС сопровождается образованием триазиноновых и уроновых циклических структур. В настоящей работе приведены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердом теле отверженных линейно-разветвленных смол.

Получение и отверждение МФС и съемка спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов описаны ранее [5, 6]. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердом теле снимали на спектрометре СХР-200 «Брукер» с мощной дипольной связкой, кросс-поларизацией и вращением образца под магнитным углом. Условия съемки спектров: частота 50,3 МГц; комнатная температура; напряженность высокочастотного поля на частотах резонанса протонов и углерода 1,2 и 4,8 мТ; длительность контакта спиновых систем  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  0,5 мс; скорость вращения ротора из дейтерированного ПММА 3 кГц; число накоплений 400–800 с интервалом между циклами 5 с, ширина полосы 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. Хим. сдвиги калибровали по сигналу СН в спектре адамантана при 29,2 м.д.

На рис. 1 показаны сигналы карбонильных атомов углерода в спектрах растворов неотверженных смол. Подробное отнесение всех пиков приведено в работах [2, 6]. Здесь достаточно указать, что сигнал *a* при 162 м.д. отвечает свободной мочевине, *b* (160,5–161 м.д.) — остаткам монозамещенной мочевины, *c* (159–160 м.д.) — ди-, три- и тетразамещенной мочевины; *d* (155–157 м.д.) — моно-, ди- и тризамещенным триазиноновым циклам. Из спектров видно, что в присутствии ГМТА образовались триазиноновые циклы. Рассчитанная по отношению площадей сигналов доля CO-групп в циклах равна 28%. Если принять, что весь ГМТА разлагается на аммиак и формальдегид, и весь аммиак реагирует с метилольными производными мочевины с образованием циклов, то доля CO в циклах должна составлять 34%; согласие можно считать удовлетворительным.

Сигнал CO в спектрах высокого разрешения в твердом теле (рис. 2) сильно уширен вследствие влияния квадрупольного момента ядер  $^{15}\text{N}$  [7]. Тем не менее сравнение форм линии неотверженной и отверженной смол однозначно показывает, что в сигнал ЯМР  $^{13}\text{C}$  значительный вклад дают карбонильные атомы углерода триазиноновых циклов в области 155–157 м.д. Такую же форму имеет (не показанный на рисунке) сигнал CO-неотверженной смолы, полученной с ГМТА. Количественное определение содержания циклов по спектру высокого разрешения в твердом теле затруднительно из-за сложности разделения налагающихся сигналов разных

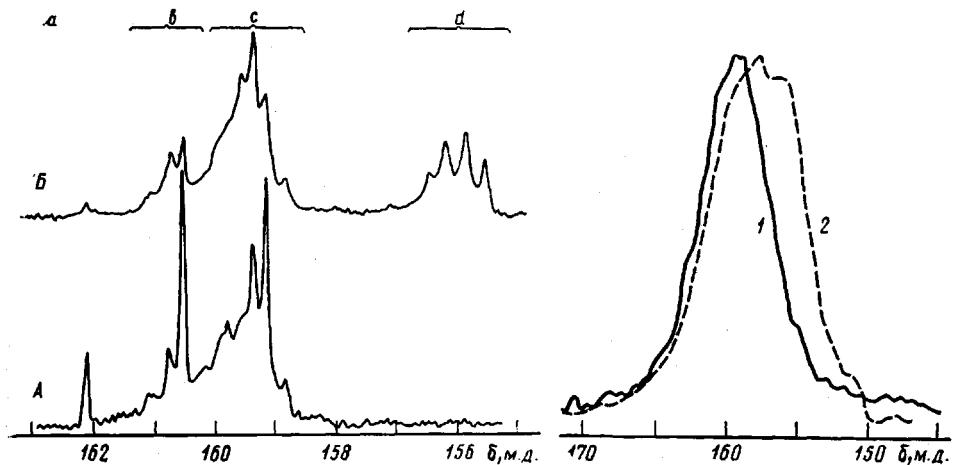


Рис. 1

Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (область сигналов карбонильных атомов углерода) растворов неотверженных МФС в смеси вода – ДМСО: А – смола, полученная без производных аммиака; Б – смола, полученная с ГМТА

Рис. 2. Сигнал карбонильных атомов углерода в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердом теле МФС, полученной без производных аммиака: 1 – неотверженная смола; 2 – отверженная под давлением

структурных фрагментов и влияния различия в релаксационных параметрах на процесс кросс-поларизации [8]. По-видимому, число циклов составляет примерно одну треть от общего числа NCON-групп. По ИК-спектру доля циклов 29 %. По предложенной ранее [5] схеме метилольные производные аммиака, необходимые для замыкания триазинонового цикла, образуются в процессе гидролиза остатков мочевины под действием присутствующей в образце и выделяющейся при отверждении влаги. Так как гидролиз одной молекулы мочевины дает две молекулы аммиака, можно принять, что гидролизовалось примерно одна шестая всех остатков мочевины в олигомере.

Таким образом, образование триазиноновых циклов при отверждении МФС [5] подтверждается независимым методом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982, с. 195.
2. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Смирнова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 793.
3. 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.
4. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласти. М.: Химия, 1973, с. 135, 166.
5. Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 4, с. 305.
6. 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.
7. Maciel G. E., Szeverenyl N. M., Early T. A., Myers G. E. Macromolecules, 1983, v. 16, № 4, p. 598.
8. Hayes G. A. Analyst, 1982, v. 107, № 1272, p. 241.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
24.IV.1984