

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1986

№ 6

УДК 541.64:542.954

О КОЛЕБАНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТИЛОЛЬНЫХ ГРУПП ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Шабадаш А. Н.

В работах последних лет [1–4] подробно исследован процесс гидролиза и деструкции мочевиноформальдегидных олигомеров (МФО). Было обнаружено [5, 6], что реакции гидролиза развиваются одновременно с реакциями отверждения, причем в большей степени в тех случаях, когда отвержение проводится под давлением. В то же время в ряде работ встречаются данные о неожиданном увеличении числа метилольных групп во время протекания процесса [7, 8]. В этой связи представлялось интересным более детально выявить влияние гидролиза на кинетику отверждения, особенно на начальной стадии реакции. Для исследования использован метод ИК-спектроскопии.

Объектом исследования служил МФО линейно-разветвленной структуры, синтезированный при соотношении мочевина : формальдегид = 1 : 1,6, как описано в работе [9]. МФО высушивали до постоянного веса, что соответствует содержанию 4–5% остаточной воды. Можно полагать, что невозможность полного удаления воды связана с сильным адсорбционным взаимодействием последней с полярными группами карбамидного олигомера. О сильном взаимодействии воды с молекулой олигомера свидетельствует тот факт, что 60%-ный водный раствор олигомера, нанесенный на пластинку КBr, не вызывает ее помутнения, тогда как любой водный раствор растворяет КBr. В качестве отвердителя использовали FeCl_3 на аэросиле (1% от веса олигомера). Отвержение проводили в пресс-форме диаметром 10 мм при давлении 10 МПа и при 140, 150 и 160°. 1 г отверждаемой смеси засыпали в пресс-форму, предварительно прогретую до 100°, подпрессовывали и в течение 3–5 мин поднимали до заданной температуры. При достижении температуры образец нагружали до определенного давления. За время отверждения принимали время пребывания образца под давлением при заданной температуре. После снятия давления образец быстро охлаждали (3–5 мин) до 100°, распрессовывали и помещали в эксикатор. Высота полученной таблетки составляла 8–8,5 мм.

ИК-спектры снимали через 1 сутки. Делали скол по середине высоты таблетки и отбирали пробу из центра скола. Для снятия ИК-спектров приготовляли прессованные с КBr таблетки (0,0013 г вещества на 0,7000 г КBr). Спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» в области 2000–600 cm^{-1} , содержание метилольных групп определяли, измеряя оптическую плотность полосы поглощения 1020 cm^{-1} , отнесенную к колебаниям метилольных групп (рис. 1). В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения 1380 cm^{-1} , а не обычно применяемую 1650 cm^{-1} [4], чтобы избежать влияния гигроскопической влаги. Поскольку измельчение отверженного продукта и прессование образца в КBr могло сказаться на результатах измерения, изучили влияние времени измельчения и прессования на измеряемые величины. Как показали наши исследования, изменение времени измельчения от 1 до 6 мин и времени нахождения образца в таблетке (до 2 ч) не изменяет соотношения оптических плотностей всех полос поглощения. Определили ошибку измерения соотношения оптических плотностей (D_{1020}/D_{1380}), вносимую прессованием образца в КBr по методике [10]. Стандартное отклонение s в этом случае составляет 0,015. Кроме того, определяли ошибку измерения D_{1020}/D_{1380} при повторном проведении опыта приготовления отверженного образца с последующим измельчением и прессованием в КBr. Величина стандартного отклонения в

в этом случае равна 0,05. На рис. 2 вертикальными черточками дан разброс значений при трех параллельных опытах. Видно, что разброс значительно меньше амплитуды колебаний величины D_{1020}/D_{1380} .

На рис. 2 (кривая 1) представлено изменение во времени отношения оптических плотностей полос поглощения 1020 и 1380 см^{-1} в процессе отверждения при 140° , пропорциональное содержанию метилольных групп. Видно, что кинетическая кривая в начальный период имеет сложный контур: происходит как бы колебание содержания метилольных групп, которое со временем прекращается. Предполагаем, что химическая природа колебания концентраций при отверждении МФО заключается в одновременном протекании конденсации и гидролиза. Приведенная ниже схема является одним из вариантов возможных реакций. Основная

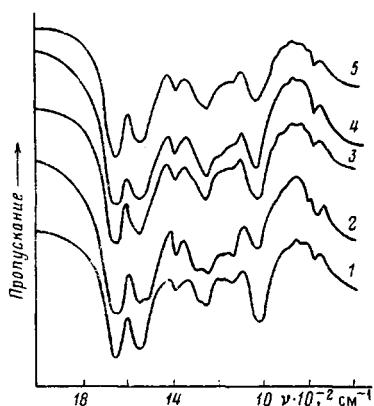


Рис. 1

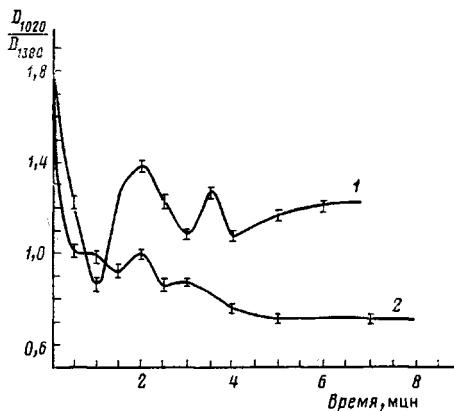
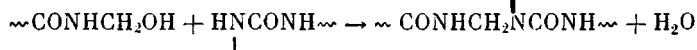


Рис. 2

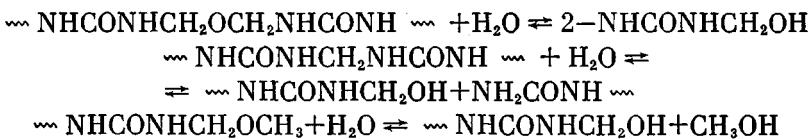
Рис. 1. ИК-спектр МФО. 1 – исходный образец, 2–5 – отверженный при 140° и $p=10$ МПа в течение 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 мин (5)

Рис. 2. Изменение соотношения D_{1020}/D_{1380} (метилольные группы) в процессе отверждения МФО при 140° и $p=10$ МПа (1) и при 150° в отсутствие давления (2)

реакция отверждения – реакция метилольных групп олигомера с иминным водородом карбамидной группы



Эта реакция на кинетической кривой выражена уменьшением числа метилольных групп. Выделяющаяся вода в отличие от присутствующей в системе в кислой среде ($\text{pH } 2,6-2,3$) вызывает гидролиз эфирных связей, метиленовых связей и метоксильных групп *



Эти реакции на кинетической кривой выражены увеличением числа метилольных групп. Исчерпывание выделившейся воды и накопление метилольных производных приводят к превалированию конденсации над гидролизом. Вновь выделяющаяся вода вызывает всплеск гидролитиче-

* Поскольку применяемый для синтеза формальдегид содержит до 10% метанола, в МФО присутствуют метоксильные группы.

ских реакций. Следует отметить, что проявление колебаний при отверждении связано не только с выделением воды, но и процессом ее переноса к реакционному фрагменту олигомера. Колебания концентраций метилольных групп в процессе отверждения при 150 и 160° происходят с меньшей амплитудой. При этих температурах достигается более полное превращение метилольных групп. После 5 мин продолжения реакции колебания прекращаются из-за образования сетчатой структуры, ограничивающей подвижность системы. На рис. 2 (кривая 2) представлено отвержение МФО в отсутствие давления. Для этого МФО наносили тонким слоем на алюминиевую фольгу и прогревали при заданной температуре. Колебания концентраций метилольных групп проявляются в значительно меньшей степени, чем в замкнутой системе.

Наблюдаемые явления развиваются на фоне многочисленных реакций, протекающих при отверждении МФО [11]. Нами не рассмотрены участие формальдегида в реакциях отверждения, а также гидролиз по карбамидной связи, приводящий к образованию циклов [5].

Используя представление о протекании гидролиза при отверждении МФО, можно понять ряд экспериментальных фактов, наблюдавшихся ранее при исследовании этих олигомеров. К их числу относится не объясненное авторами [7] неожиданное увеличение числа метилольных групп, проявившееся в увеличении оптической плотности полосы поглощения 1020 см⁻¹ в ИК-спектре МФО, отверженного при 140° по сравнению со значениями при 120 и 100°; также не объясненное авторами [8] увеличение количества метилольных групп при изучении отверждения МФО методом ЯМР ¹³C на начальных стадиях реакции.

Таким образом, при отверждении МФО имеет место немонотонное изменение концентраций метилольных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dutkiewicz J. J. Appl. Polymer Sci. 1983, v. 28, № 11, p. 3313.
2. Dutkiewicz J. J. Appl. Polymer Sci. 1984, v. 29, № 1, p. 45.
3. Camino G., Operti L., Trossarelli L. Polymer Degrad. and Stab. 1983, v. 5, № 3, p. 161.
4. Myers G. E. Wood Sci., 1982, v. 15, № 2, p. 127.
5. Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 4, с. 305.
6. Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Кинетика и механизмы макромолекулярных реакций». Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984, с. 54.
7. Акугин М. С., Мурашов Е. А., Щеглова А. Н. В кн.: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 57, с. 129.
8. 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.
9. 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.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 541.
11. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласти. М.: Химия, 1973. 343 с.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
20.VI.1985