ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX 1988 № 8

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРОКСИДНЫХ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ *трет*-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА

Братычак М. Н., Бычков В. А., Пучин В. А.

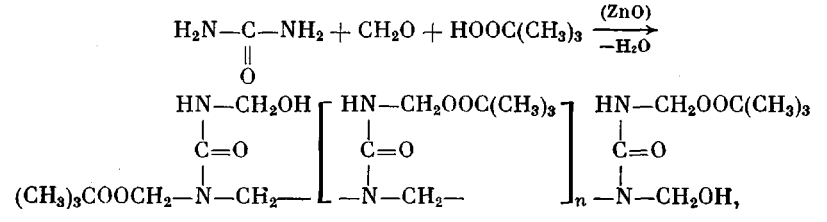
Поликонденсацией мочевины с формальдегидом и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии оксида цинка получены мочевиноформальдегидные смолы, содержащие лабильные пероксидные группы. Изучено влияние соотношения исходных компонентов и продолжительности реакции на характеристику получаемых соединений. Показана возможность использования пероксидных мочевиноформальдегидных смол для структурирования ненасыщенных олигоэфиров ПЭ-246 и ТГМ-3.

Мочевиноформальдегидные смолы (**МФС**) применяют в производстве клеев, лаков, пресс-материалов и слоистых пластиков [1]. Для улучшения свойств изделий на основе МФС осуществляют их совмещение с другими полимерными материалами [2]. Заслуживают внимания композиции, состоящие из модифицированных непредельными спиртами смол и ненасыщенных олигоэфиров, образование трехмерных структур которых протекает под влиянием катализаторов пероксидного типа [1, с. 256]. Наличие в молекулах таких смол пероксидных групп, как было показано ранее [3—5], позволяет получать на основе МФС и олигоэфиров изделия трехмерной структуры без дополнительного введения в систему инициаторов радикальной полимеризации.

В настоящей работе изучена возможность получения пероксидной мочевиноформальдегидной смолы (**ПМФС**) путем поликонденсации мочевины с формальдегидом и *трет*-бутилгидропероксидом (**ТБГП**).

Использование ТБГП для синтеза ПМФС позволит упростить процесс создания смол с пероксидными группами, так как применяемый ранее [3—5] *трет*-бутилпероксиметанол в свою очередь является продуктом взаимодействия гидропероксида с формальдегидом.

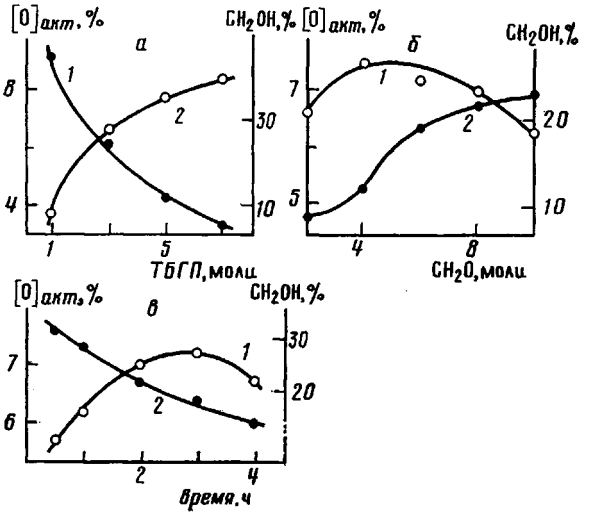
Процесс получения ПМФС может быть представлен уравнением



где $n=0-3$.

Исходные вещества. Мочевину использовали квалификации ч, формальдегид — в виде 38%-ного водного раствора. ТБГП синтезировали по методу [6] с последующей перегонкой при 313 К и остаточном давлении 33,8 гПа. Для ТБГП найдено: n_D^{20} 1,4014 (по лит. данным n_D^{20} 1,4013), содержание активного кислорода ($[O]_{акт}$) = =17,73% (вычислено $[O]_{акт}$=17,75%). В качестве катализатора реакции использовали оксид цинка квалификации ч. Диметакрилаттриэтиленгликоль (**ТГМ-3**) применяли технический (ТУ 6-16-2010-76). Олигоэфир ПЭ-246, представляющий собой продукт поликонденсации этиленгликоля, пропиленгликоля, фталевого и малеинового ангидридов имел M=1400 и кислотное число 40,0 мг КОН/г (ТУ 6-10-791-79).

Методика синтеза ПМФС. В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали мочевину, а затем



Зависимость содержания в ПМФС активного кислорода (*1*) и метилольных групп (*2*) от количества ТБГП (*а*), формальдегида (*б*) и продолжительности реакции (*в*). Мольное соотношение мочевина : формальдегид=1 : 4 (*а*), мочевина : ТБГП=1 : 5 (*б*), мочевина : формальдегид : : ТБГП=1 : 8 : 5 (*в*), продолжительность процесса 2 ч (*а*, *б*)

38%-ный водный формалин. Смесь при перемешивании нагревали до 343 К, вводили ТБГП и оксид цинка в количестве 0,1% от веса мочевины. Реакционную массу выдерживали при 343 К в течение определенного времени, охлаждали до комнатной температуры, декантировали, а раствор вакуумировали при 330–335 К и остаточном давлении 2–3 гПа до постоянного веса.

Методы исследований. ИК-спектры снимали в тонком слое на приборе IR-435 («Shimadzu», Япония). ПМР-спектры – на приборе «Tesla» при рабочей частоте 80 мГц в ацетоне-d_6; хим. сдвиги даны в δ от гексаметилдисилоксана. Содержание метилольных групп определяли по методике [7], $O_{акт}$ – по методике [8]. ММ находили изопиестическим методом в ацетоне. Количество гель-фракции определяли путем экстракции измельченных образцов ацетоном в аппарате Сокслета в течение 10 ч.

Синтез ПМФС, с учетом ранее полученных данных [4], изучали при 343 К в присутствии оксида цинка и мольном соотношении мочевина:формальдегид:ТБГП=1:(2–10):(1–7) соответственно.

Данные рисунка свидетельствуют о наличии в синтезированных продуктах пероксидных групп. Следовательно, ТБГП может быть использован для синтеза ПМФС. Кроме того, из рисунка, *а* видно, что оптимальным количеством ТБГП является 5 молей на 1 моль мочевины. Понижение содержания гидропероксида в реакционной смеси приводит к образованию соединений, трудно растворимых в органических растворителях и плохо совмещающихся с ненасыщенными олигоэфирами ПЭ-246 и ТГМ-3.

Найдено (рисунок, *в*), что максимальное количество активного кислорода достигается за 3 ч; при дальнейшем увеличении продолжительности процесса, хотя выход смолы не изменяется, уменьшается содержание пероксидных групп и повышается молекулярная масса ПМФС, свидетельствующие о частичном распаде лабильных связей —О—О—. Проведенные исследования позволили установить, что при 343 К количестве оксида цинка 0,1% от веса мочевины и продолжительности процесса 3 ч оптимальное мольное соотношение мочевина:формальдегид:ТБГП=1:8:5.

Синтезированная в указанных условиях ПМФС представляет собой бесцветный вязкий продукт с M=340 и содержанием активного кислорода 7,2%, метилольных групп 18,8% и свободного формальдегида 0,4%.

Структура ПМФС подтверждена ИК- и ПМР-спектроскопией. В ИК-спектре смолы обнаружена полоса поглощения при 880 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний связи —О—О—, а также дублет при 1360 и 1380 $см^{-1}$, относящийся к колебаниям $(CH_3)_3$ С-группы. В ЯМР-спектрах имеются сигналы при 1,3 м.д. протонов $(CH_3)_3$ С-группы, вводимой в

Таблица 1

Константы скорости реакции формальдегида с компонентами реакционной смеси *

Опыт, №	Компоненты реакционной смеси				Константы скорости $k \cdot 10^4$, л/моль·с
	формальдегид	мочевина	ТБГП	ZnO **	
1	+	+	–	–	0,56 ***
2	+	+	–	+	2,30
3	+	–	+	–	0,24
4	+	–	+	+	1,43
5	+	+	+	+	5,33
6	+	+	–	+	3,78 ****

* + — имеется, – — отсутствует.
** Содержание ZnO составляет 0,1% от веса мочевины.
*** Данные из работы [11].
**** Вместо ТБГП использован *трет*-бутилпероксиметанол.

структуру ПМФС в результате химического взаимодействия молекул ТБГП с метилольными группами смолы. В ИК-спектре, кроме того, обнаружены полосы поглощения при 1660 и 1540 $см^{-1}$ (Амид I и Амид II). Свободные метилольные группы доказаны полосами поглощения при 1015 и 3350 $см^{-1}$, а также сигналом протонов при 6,95 м.д., смещаемым в сильное поле при нагревании до 323 К. О присутствии в молекулах ПМФС простых эфирных связей свидетельствует полоса поглощения при 1150 $см^{-1}$.

Известно [9], что используемый для синтеза ПМФС гидропероксид может непосредственно взаимодействовать с формальдегидом с образованием *трет*-бутилпероксиметанола. Это позволяет сделать предположение, что при получении смол с пероксидными группами в процессе реакции образуется *трет*-бутилпероксиметанол, способный в дальнейшем реагировать с метилольными производными мочевины по уравнению [3]

$$\sim NCH_2OH + HOCH_2OOC(CH_3)_3 \xrightarrow[-H_2O]{} \sim NCH_2OCH_2OOC(CH_3)_3 \qquad (1)$$

В литературе имеются сведения [10], позволяющие утверждать, что образование пероксидных фрагментов ПМФС происходит по схеме

$$\sim NCH_2OH + HOOC(CH_3)_3 \xrightarrow[-H_2O]{} \sim NCH_2OOC(CH_3)_3 \qquad (2)$$

Согласно уравнению (1), в смоле должно наблюдаться накопление простых эфирных связей, в то время как при протекании реакции по уравнению (2) они должны отсутствовать.

Для выяснения химизма процесса образования ПМФС были проведены ИК-спектроскопические исследования, а также определена скорость реакции формальдегида с отдельными компонентами реакционной смеси. Для сравнительного анализа изучали синтез смолы с пероксидными группами с использованием *трет*-бутилпероксиметанола. Полученные при 303 К и стехиометрическом соотношении компонентов результаты представлены в табл. 1.

Установлено, что ТБГП может непосредственно реагировать с метилольными группами смолы по уравнению (2). Это не исключает возможности протекания реакции (1), однако она в данном случае не является предпочтительной. Об этом свидетельствуют результаты приведенные в табл. 1 (опыты 3 и 4), а также ИК-спектры ПМФС, полученных в опытах 5 и 6. В спектрах смолы, содержащей фрагменты *трет*-бутилпероксиметанола (опыт 6), обнаружены полосы поглощения при 1150 $см^{-1}$, свидетельствующие о наличии образующейся по уравнению (1) простой эфирной

Таблица 2

Содержание гель-фракции в композициях

Температура структурирования, К	Продолжительность структурирования, ч	Содержание гель-фракции (%) в композициях на основе			
		ПМФС	ПЭ-246 (вес.%)	ПМФС	ТГМ-3 (вес.%)
		25 : 75	50 : 50	25 : 75	50 : 50
373	1	27,5	31,2	48,3	53,2
	2	53,3	60,4	55,7	69,0
	3	62,8	73,2	64,9	78,3
	4	74,5	78,1	75,2	82,4
393	1	82,6	85,7	88,2	83,9
	2	86,1	93,3	93,0	95,1
	3	89,4	96,7	96,4	98,4
	4	90,2	99,7	98,8	99,7
413	1	87,9	93,5	87,5	86,9
	2	90,1	95,3	89,3	87,4
	3	96,5	98,7	90,2	88,3
	4	98,1	99,8	90,7	89,5

связи, а также в результате, протекающей при синтезе МФС [1], конденсации по уравнению

$$\sim NCH_2OH + HOCH_2N\sim \xrightarrow[-H_2O]{} \sim NCH_2OCH_2N\sim \qquad (3)$$

В ИК-спектрах ПМФС, синтезированной в опыте 5, также обнаружена полоса поглощения при 1150 $см^{-1}$, однако ее интенсивность, несмотря на практически одинаковые условия синтеза олигомеров, значительно ниже. Следовательно, в условиях опыта 5 табл. 1 простая эфирная связь образуется в основном по реакции (3).

Структурирующие свойства ПМФС исследовали на ненасыщенных олигоэфирах ПЭ-246 и ТГМ-3. Композиции, полученные растворением пероксидной смолы в олигоэфире при комнатной температуре (в случае ПЭ-246 при 323 К), отверждали в течение 4 ч (табл. 2).

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что синтезированные на основе ТБГП смолы могут совмещаться с ненасыщенными олигоэфирами с образованием при нагревании продуктов трехмерной структуры. Процесс структурирования, как и в случае ПМФС, полученных с использованием *трет*-бутилпероксиметанола [5], в основном протекает при участии двойных связей олигоэфира и пероксидных групп смолы. На структурирование за счет конденсационных процессов указывает повышение количества гель-фракции в композициях, содержащих ПЭ-246 (табл. 2).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования ТБГП для получения смол с пероксидными группами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вирпша З., Бжезиньский Я.* Аминопласты. М., 1973. 344 с.
2. *Фрейдин А. С.* Полимерные водные клеи. М., 1985. С. 45.
3. *Братычак М. Н., Пучин В. А., Бычков В. А., Гунька М. В.* А. с. 914573 СССР // Б. И. 1982. № 11. С. 109.
4. *Братычак М. Н., Пучин В. А., Бычков В. А., Кушнир Л. В.* // Пласт. массы. 1985. № 3. С. 4.
5. *Братычак М. Н., Пучин В. А., Бычков В. А., Кушнир Л. В.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 2. С. 8.
6. *Milas N. A., Surgenor D. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 1. P. 205.
7. *Булыгин Б. М., Миронов Д. П.* // Пласт. массы. 1970. № 7. С. 62.
8. *Антоновский В. Л., Бузланова Н. М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 45.

9. *Dickey F. H., Rust F. F., Vanghaun W. E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 4. P. 1432.
10. *Рахимов А. И.* Химия и технология органических перекисных соединений. М., 1979. С. 35.
11. *Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А.* Химия и технология пленкообразующих веществ. М., 1981. С. 200.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию 24.III.1987

SYNTHESIS AND STUDY OF PEROXIDE UREA-FORMALDEHYDE RESINS ON THE BASIS OF *tert*-BUTYLHYDROPEROXIDE

Bratychak M. N., Bychkov V. A., Puchin V. A.

Summary

Urea-formaldehyde resins containing labile peroxide groups have been synthesized by polycondensation of urea with formaldehyde and *tert*-butylhydroperoxide in the presence of zinc oxide. The effect of the ratio of initial components and duration of the reaction on the characteristics of prepared compounds was studied. The possibility to use peroxide urea-formaldehyde resins for structurization of unsaturated oligoesters PE-246 and TGM-3 was shown.