

© 1991 г. О. В. Фомичева, А. Н. Вдовиченко, Т. М. Пехтерева,
Л. М. Капкан, А. Ю. Червинский

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕНКАРБАМИДА МЕТОДОМ ЯМР ^1H

Методом ЯМР ^1H проведены кинетические исследования совокупности реакций, приводящих к образованию полиметиленкарбамида в среде ДМСО. Показано, что имеет место накопление метилольных производных (преимущественно монометиломочевины) в нейтральной среде и быстрое формирование из них целевого продукта при введении кислоты. Структура образующегося ПМК соответствует линейно разветвленным молекулам, состоящим из пяти-шести мочевинных остатков с концевыми метилольными группами.

Мелкодисперсный полиметиленкарбамид (ПМК), полученный конденсацией карбамида с формальдегидом при их эквимольном соотношении с последующим осаждением в сильнокислой среде, приобрел в последнее время широкое практическое применение [1, 2]. Функциональный состав ПМК достаточно подробно изучен с привлечением таких физико-химических методов, как элементный анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР ^{13}C [3–5]. Однако кинетические исследования совокупности реакций, приводящих к образованию ПМК, нам неизвестны. В настоящей работе предпринята попытка с помощью метода ЯМР ^1H получить информацию о количественном превращении функциональных групп и возникновении новых структурных фрагментов непосредственно в ходе реакции. Такие сведения очень важны для понимания процесса образования ПМК и выбора оптимальных условий его проведения.

Синтез осуществляли при 343 К в ампуле, помещенной в термостатированный датчик ЯМР-спектрометра («Gemini-200»). Конденсацию проводили в нейтральной среде при эквимольном соотношении карбамида и параформа (в пересчете на формальдегид) и их суммарной концентрации 10 вес.% до приближения к равновесию, а затем вводили каталитическое количество трифтормукусной кислоты. Реакцию проводили в среде ДМСО, так как этот растворитель позволяет наблюдать сигналы протонов (OH^- , NH^- и NH_2 -функциональных групп) без потери их тонкой структуры, а также характеристичное спин-спиновое расщепление сигналов соседствующих с ними метиленовых групп. Кроме того, растворимость образующихся олигомерных форм в такой среде выше, чем в традиционно используемых водных системах, что позволяет контролировать процесс до более глубоких степеней превращения. В целом, на наш взгляд, преимущества ДМСО в отношении новой спектральной информации более важны, чем возникающие расхождения с реальными синтетическими системами в воде. Отнесение сигналов проводили по их положению в спектре с учетом данных работы [6], а также по мультиплетности. Количественное содержание фрагментов оценивали интегрированием сигналов в фиксированных диапазонах.

Прежде всего был записан спектр параформа. Судя по спектру, параформ в растворе ДМСО существует в виде метиленгликоля и трех олигомерных форм. Среднее число мономерных звеньев в молекулах таких олигомеров оценили как 7,5. Интересно отметить, что в этих условиях удалось наблюдать сигнал небольшого количества свободного формальдегида ($\delta=9,68$ м.д.). Он более реакционноспособен, чем остальные формы, так как после прибавления карбамида его сигнал исчезает уже в первые 10 мин.

Параметры спектров ЯМР ^1H , записанных в ходе реакции карбамида с формальдегидом в нейтральной среде (один из спектров приведен на рис. 1), позволили охарактеризовать эту реакцию набором кинетических

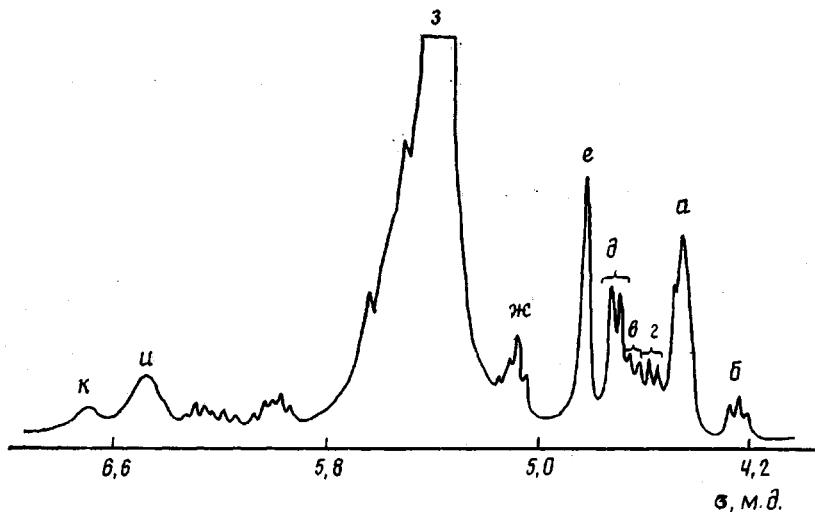
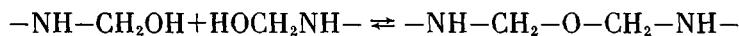


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H реакционной смеси в нейтральной среде ДМСО спустя 60 мин после начала реакции. Отнесение сигналов: α — $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$; β — $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$; ϵ — $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$; γ — $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}$; δ — $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$; ϵ — $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OC}$; κ — $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$; μ — NH_2 ; α — $\text{N}-\text{CH}_2-\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$ (в олигомерах ПМК); κ — $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}$

кривых (рис. 2). На рис. 2 ордината нормирована по суммарной интегральной интенсивности сигналов метиленовых групп. Видно, что на начальной стадии с наибольшей скоростью накапливаются моно-, а затем и симм-диметиломочевина (рис. 2, кривая 1). Это выражается в увеличении интенсивности сигнала фрагмента $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ при 4,42 м.д. (рис. 1, α), имеющего форму триплета (6,2 Гц) в результате спин-спинового взаимодействия протонов CH_2 с OH - и NH -группами. В дальнейшем рост указанного сигнала может быть обусловлен образованием как отмеченных метиольных производных, так и олигомеров с аналогичными концевыми группами. Вероятность образования олигомеров с аналогичными концевыми группами путем конденсации уже имеющихся метиольных производных подтверждается растущая интенсивность сигнала $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$ при 4,22 м.д. (рис. 1, β ; рис. 2, кривая 2). С такой же скоростью накапливаются в реакционной смеси метиольные группы у третичного атома азота (рис. 1, ϵ ; рис. 2, кривая 3). Содержание их спустя 3 ч составило $\sim 11\%$ от общего количества метиленовых групп. В спектрах реакционной смеси имеется дублет при 4,55 м.д. (рис. 1, γ), который идентифицировали как сигнал фрагментов $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}$. Такой фрагмент может соответствовать структуре гемиформалей, образующихся при оксиметилировании метиолмочевин. Кроме того, образование подобных фрагментов может осуществляться по схеме [7]



Однако относительно быстрое образование указанных групп в нашем случае трудно объяснить в рамках приведенной схемы, так как на начальной стадии количество незамещенного карбамида многократно превышает содержание оксиметилированных мочевин. Можно предположить, что в начале реакции образование фрагментов $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}$ осуществляется преимущественно путем присоединения олигомеров формальдегида к карбамиду. В дальнейшем такие фрагменты образуются и из метиольных производных, находящихся в растворе.

Судя по характеру кинетических кривых, реакционная система через 3 ч приблизилась к положению равновесия. В этот момент содержание

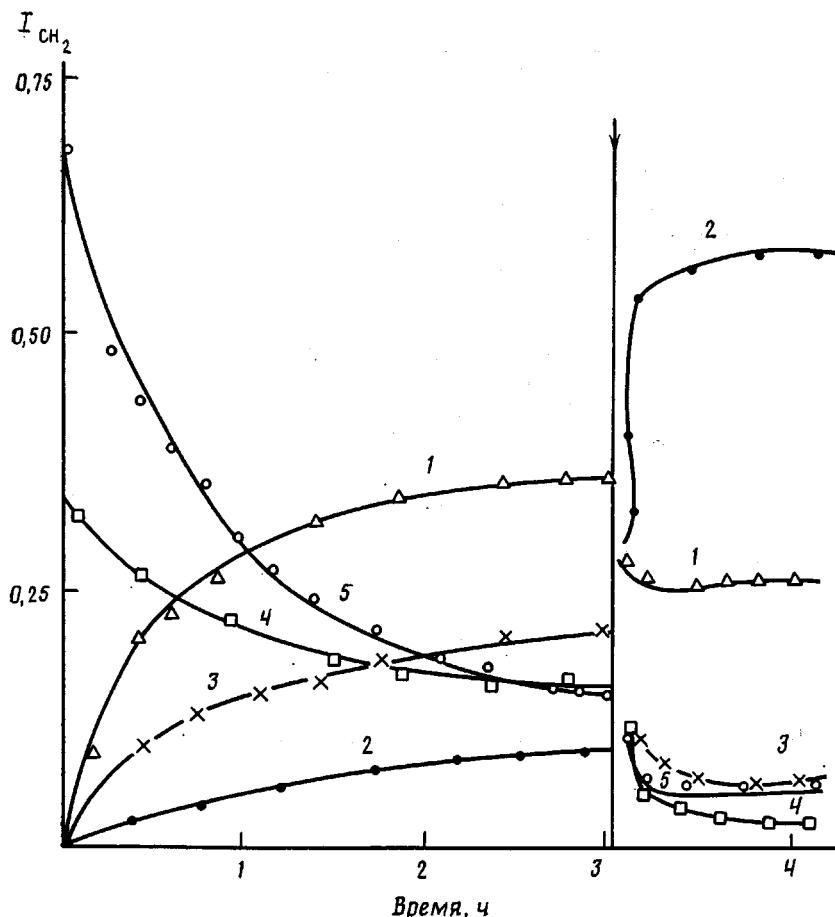


Рис. 2. Зависимость фрагментарного состава от времени реакции: 1 – $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$; 2 – $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$; 3 – $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}$ и $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ в соотношении 1 : 1; 4 – $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$; 5 – $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-$. При выражении содержания фрагментов за единицу принята суммарная концентрация CH_2 -групп. Стрелкой обозначен момент ввода трифторуксусной кислоты

фрагментов, оцененное по интенсивности сигналов метиленовых групп, оказалось следующим: CH_2-OH 0,37, олигомеров формальдегида и продуктов их присоединения 0,31, фрагментов $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}$ 0,11, метилольных групп у третичного атома азота ($-\text{N}(\text{CH}_2-\text{OH})_2$) 0,11, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$ 0,10.

По достижении системой состояния, близкого к равновесному, было внесено катализитическое количество трифторуксусной кислоты. Как видно из рис. 2, фрагментарный состав существенно изменился. Обращает на себя внимание резкое увеличение количества фрагментов $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}$, которые спустя 5 мин уже становятся преобладающими. Это соответствует образованию собственно ПМК, который остается в растворе только благодаря растворяющей способности ДМСО. Судя по всему, процесс образования ПМК происходит с участием преимущественноmono-метиломочевины, являющейся наиболее представленным компонентом реакционной смеси к моменту введения кислоты. В преобладании mono-метиломочевины, а также практическом отсутствии к этому времени свободного карбамида убедились, проведя количественное сопоставление интенсивности сигналов компонентов реакционной смеси с учетом структурной специфики фрагментов. Следует отметить, что содержание групп $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ существенно не изменилось. Вероятно, это связано с тем,

что при подкислении наряду с ускорением процесса образования метиленовых мостиков ускоряется и реакция оксиметилирования первичных аминогрупп. Очевидно, что введение кислоты приводит к смене преобладающей реакции. Таким образом, данный случай является примером селективного кислотного катализа, причем это является необходимым условием получения ПМК.

Одновременно наблюдается быстрое падение концентрации параформа, а также фрагментов $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OC}$ и $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (рис. 2, кривая 3). Если полагать, что последние реагируют с образованием метиленовых мостиков у третичного атома азота, то разветвления будут встречаться в линейных молекулах ПМК у каждого 13-го звена, что близко к оценке, сделанной в работе [5]. Таким образом, наиболее вероятное строение ПМК, образовавшегося к этому времени, соответствует молекулам, состоящим из пяти-шести мочевинных остатков с терминальными метилольными группами. Разветвления будут встречаться в каждой второй или третьей молекуле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3850868 США // РЖХим. 1975. 18T44П.
2. Заявка 62-280212 Япония // РЖХим. 1989. 2Ф188П.
3. Staudinger H., Wagner H. // Makromolek. Chem. 1954. B. 12. S. 168.
4. Becher H. // J. Chem. Ber. 1956. B. 89. S. 1593.
5. Слоним И. Я., Яшина В. З., Горбунов В. Н., Алексеева С. Г., Урман Я. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 528.
6. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР – спектроскопия гетероцепенных полимеров. М., 1982. 240 с.
7. Виршпа З., Бжезинский Я. Аминопласти. М., 1973. 344 с.

Рубежанский филиал Днепропетровского химико-технологического института

Поступила в редакцию
25.12.90

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР

УДК 541.64:539.2:547.1'128

© 1991 г. Е. Г. Эренбург, С. Б. Долгоплоск, Л. М. Терентьева,
В. М. Савченко, А. Н. Генкин, Н. А. Петрова

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАН-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Исследована молекулярная и доменная структура полифенилсилесквиоксан-полисилоксановых блок-сополимеров, синтезированных методами гетерофункциональной конденсации олигофенилсилесквиоксана и диорганилполисилоксана с взаимореакционноспособными функциональными группами и гидролитической сополиконденсации фенилтрихлорилана с силоксановым олигомером. Макромолекулы исследованных сополимеров представляют собой высокомолекулярные полифункциональные структуры, в которых жесткие блоки с функциональностью, близкой к четырем, случайным образом соединены гибкими цепями. Макромолекулы сополимеров, полученные обоими способами, при одинаковых ММ имеют близкие как молекулярные, так и доменные структуры.

Полифенилсилесквиоксан-полисилоксановые блок-сополимеры (ПФПС) являются основой прочных эластичных термоморозостойких пленочных покрытий, обладающих высокой адгезией к металлическим и дру-