

## Литература

1. Справочник для учета лесных ресурсов Дальнего Востока / отв. сост. В.Н. Корякин. – Хабаровск: Изд-во ФГУ ДальНИИЛХ, 2010. – 527 с.
2. Боровиков А.М. Справочник по древесине. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 296 с.
3. Антанайтис В.В., Загреев В.В. Прирост леса. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 200 с.
4. Петровский В.С. Оптимальная раскряжевка лесоматериалов. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 288 с.
5. Пат. 2414348 Российская Федерация МПК<sup>7</sup> В 27 L 5/00. Способ изготовления строганого шпона / С.П. Исаев, Н.О. Бегункова, О.И. Бегунков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Тихоокеанский гос. ун-т». – № 2009148397/21/12; заявл. 24.12.09; опублик. 20.03.2011, Бюл. № 8.



УДК 539.31

Н.П. Плотников, А.А. Симикина, Г.П. Плотникова

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

*Рассмотрены состав и структура модифицированных нафтолами карбамидоформальдегидных смол методом ЯМР-спектроскопии.*

**Ключевые слова:** токсичность, карбамидоформальдегидная смола, нафтолы, соединения с конденсированными бензольными ядрами.

N.P. Plotnikov, A.A. Simikova, G.P. Plotnikova

### RESEARCH OF STRUCTURE MODIFIED KARBAMIDOFORMALDEGIDNYH PITCHES A NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE-SPECTROSCOPY METHOD

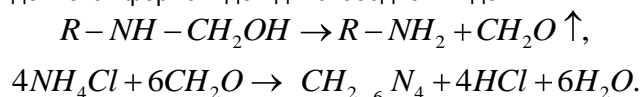
*The structure and structure modified naftoly pitches are considered by a method of a nuclear magnetic resonance of spectroscopy.*

**Key words:** toxicity, pitch, naftoly, connections with the condensed benzene kernels

В промышленности применяется огромный спектр синтетических клеев, различающихся по прочностным характеристикам, технологическим показателям, токсичности, стоимости. Многие из этих качеств определяются свойствами исходного полимера.

Одним из доминирующих типов клеев в деревообрабатывающей промышленности являются клеи на основе карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Их отличает высокая скорость отверждения (в 2–2,5 раза выше, чем фенолоформальдегидных смол), адгезионная прочность, бесцветный клеевой шов, низкая стоимость. Кроме того, в стране имеются богатые источники сырья для их производства [2]. Но в настоящее время в мире наметилась тенденция на сокращение использования связующих на основе КФС, так как они являются токсичными как в жидком, так и в отвержденном состоянии, что обусловлено эмиссией формальдегида  $\text{C}\overset{\ominus}{\text{H}}_2\overset{\ominus}{\text{O}}$  в окружающую среду [1].

В жидком виде КФС (клеи) представляют собой смесь олигомера и низкомолекулярных продуктов конденсации – моно-, ди-, три-, тетра-метилполмочевины. Общую формулу метилольных соединений КФС можно представить в виде  $R-NH-CH_2OH$ . [5] Наличие этих продуктов и объясняет токсичность данного вида смол, из которых выделяется формальдегид в свободном виде:



Были проведены исследования по снижению показателя токсичности, применению различных схем синтеза, введению модификаторов как во время синтеза смолы, так и в готовые продукты. Синтезированы малотоксичные смолы с содержанием свободного формальдегида менее 0,18%. Но вопрос по снижению токсичности остается актуальным [3, 4].

Цель исследований – исследование структуры карбамидоформальдегидных смол, модифицированных  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолами, методом ЯМР-спектроскопии.

Метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) занимает одно из ведущих мест среди других физико-химических методов анализа при определении структуры органических и неорганических веществ. Основу применения спектроскопии ЯМР для определения структуры неизвестных веществ составляют эмпирически найденные корреляции между параметрами спектров ЯМР – химическим сдвигом ( $\delta$ ) и константой спин-спиновой взаимодействия ( $T$ ), с одной стороны, и составом и строением образца – с другой. По значениям химического сдвига можно судить об электронном окружении ядра, и, следовательно, об изменении заряда ядра.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса позволяет выявить влияние растворенных веществ на состояние растворителя. Временем релаксации  $T_1$  называют время, соответствующее продольной или спин-решеточной релаксации, которая характеризует константу скорости перехода возмущенной системы в равновесное состояние, а временем  $T_2$  – время поперечной или спин-спиновой релаксации, которая характеризует обмен энергией между индивидуальными спинами.

Условия регистрации спектров ЯМР:

резонансная частота ядер кислорода – 67,76 МГц (для VXR-500 S);

ширина развертки – 8000 Гц;

длительность  $90^\circ$ -импульса – 51,8 мкс;

время релаксационной задержки – 0,1 с;

соотношение сигнал/шум – не менее 150;

число сканирований NS – 100–600;

температура в датчике –  $26^\circ\text{C}$ .

Параметры спектров ЯМР получены на спектрометре «Varian VXR 500 S» с рабочей частотой для ядер кислорода 67,76 МГц. Химические сдвиги измерены относительно сигнала дистиллированной воды (точность измерения  $\pm 0,1$  м.д.). Значения времени спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ) ядер кислорода, релаксирующих по квадрупольному механизму, в изученных системах определены из ширины линии на полувысоте по соотношению  $\Delta\nu^{17}\text{O} = 1/\pi T_2$  и стандартной процедурой на основе импульсной последовательности Карра-Перселла-Мейбоума-Гилла. Точность определения времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  в режиме использованной импульсной последовательности  $\pm 10\%$ . Полуширину линии определяли в приближении Лоренцевой формы, точность измерения  $\Delta\nu^{17}\text{O}$  ядер  $^{17}\text{O}$  составляла  $\pm 0,1$  Гц.

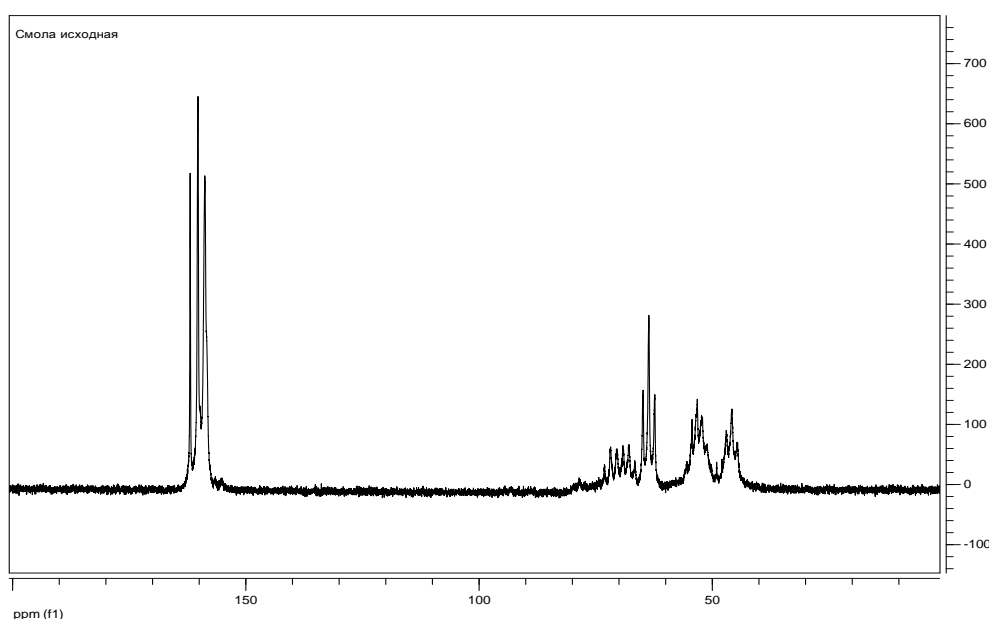
Проведенный полный анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  карбамидоформальдегидной смолы (КФС) марки КФ-МТ-15 с привлечением программ моделирования позволяет сказать, что количественный спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  представлен группами сигналов синглетами (область карбонильных углеродов в диапазоне ХС 154–164 м.д.) и наличием  $\text{CH}_2$ -групп (триплеты в области 40–80 м.д.). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы в режиме off-резонанса с учетом констант спин-спиновой взаимодействия ядер углерода  $^{13}\text{C}$  с ядрами  $^1\text{H}$ . Детальный анализ области ХС  $^{13}\text{C}$  карбониллов показывает наличие 5 сигналов карбонильных групп  $>\text{N}-\text{C}(\text{O})$ : – интенсивные сигналы имеют значения ХС 161,9, 160,2 и 158,7 м.д. и уширенные сигналы средней интенсивности со значениями 159,8 и 158,4 м.д. Максимальная интенсивность соответствует первой группе сигналов.

Если принять суммарную интенсивность карбонильных групп за 100%, то каждая карбонильная группа имеет следующее содержание: 161 м.д. (15,9%), 160 м.д. (31,7%), 158,7 м.д. (35,7%); 159,8 м.д. (5%), 158,4 м.д. (11,46%). Если суммарную интегральную интенсивность сигналов карбонильных групп и метиленовых групп взять за 100%, то получим следующее соотношение соответствующих атомов углерода в карбонильных и метиленовых фрагментах:  $\text{CO}/\text{CH}_2 = 37,2/62,8$ . Т.е. содержание метиленовых групп в 1,7 раза больше. Анализируемый диапазон ХС метиленовых групп карбамидоформальдегидной смолы представлен в таблице.

## Основные структурные фрагменты КФС

ХС м.д.	Мультиплетность	Интенсивность, %	Структурный фрагмент
46,1	Триплет	19,6	-C(O)-NH-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> ); C(O)-NH->N-CH <sub>2</sub> (46 м.д.)-(CH <sub>2</sub> )(63 м.д.)-N<>N-CH <sub>2</sub> -(46 м.д.)(CH <sub>2</sub> )(63 м.д.)-OH
54,3	Два триплета	31,6	>N-CH <sub>2</sub> -N<
63,4	Триплет	22,2	HO-CH <sub>2</sub> -N<
68,2–75,3	Три-четыре триплета	26,6	>N-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -N-N-{CH <sub>2</sub> -(OH)} <sub>2</sub> , где группы CH <sub>2</sub> относятся к различным пространственным конформерам

Если сумму интегральной интенсивности в области метиленовых групп принять за 100%, то соотношение метиленовых групп (CH<sub>2</sub>) в каждом из указанных диапазонов представлено в таблице. Следует отметить, что монометил, диметил и тетраметил карбамидов на уровне 0,1 % не обнаружено. На уровне 0,5% в области карбонильных групп обнаружены два сигнала C(O) с ХС 155,1 и 156,5 м.д.



ЯМР-спектроскопия КФС на ядрах атома углерода <sup>13</sup>C

При введении в образец КФС  $\alpha$ -нафтола, имеющего в инертном растворителе следующие сигналы со значениями ХС 151,3; 134,7; 120–127 и 108,7 м.д., обнаружено, что ХС основного вещества (КФС), как и нафтола, практически не изменились (в пределах 0,1 м.д.). Это свидетельство того, что донорно-акцепторная связь, которая должна наблюдаться по крайней мере через фрагменты, которые могут в ней участвовать, а именно, содержащие карбонильные группы и атомы азота КФС и ОН-группу нафтолов, не проявляется. Следует отметить следующий факт: если ширина сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C КФС практически не изменилась при добавлении нафтола, то сигналы самого нафтола в растворе КФС значительно уширены относительно сигналов нафтола в растворе ацетона.

Это свидетельство того, что в образцах модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров значительную роль играют релаксационные процессы, связанные с обменными процессами между нафтолом, и КФС, затрагивающие молекулы нафтола в целом. Скорее всего, это связано с диффузионными процессами проникновения нафтола в пустоты глобул КФС. Мы полагаем, что нафтол диффундирует в различные по размерам пустоты, ячейки структуры макромолекул КФС, заполняя их и тем самым изменяя структурную матрицу КФС, существенно уплотняет ее. Это может принципиально менять ширину сигналов в спектре нафтола за счет изменения их релаксационных характеристик ядер <sup>13</sup>C, т.е. нафтол, как альфа, так и бета, изменяет надмолекулярную структуру КФС за счет устранения пустот в макромолекуле карбамидоформальдегидной смолы. Для подтверждения этой версии нами изучены эти системы методом спектроскопии ЯМР на ядрах кислорода <sup>17</sup>O. Измерено время релаксации ядер O<sup>17</sup>, характеризующих водную матрицу

«H<sub>2</sub>O-нафтол-КФС» и «H<sub>2</sub>O-КФС». Обнаружено, что значение  $\Delta\nu/2$  <sup>17</sup>O (время релаксации ядер кислорода <sup>17</sup>O, выраженное в Гц.  $\Delta\nu/2$  <sup>17</sup>O = 1/кТ2) составляет: матрица «H<sub>2</sub>O-КФС»-269 Гц; матрица «H<sub>2</sub>O-КФС- $\alpha$ -нафтол» – 228 Гц; «H<sub>2</sub>O-КФС- $\beta$ -нафтол» – 199 Гц; вода эталонная имеет значение – 86,7 Гц. Обнаружена значительная ширина линии ядер <sup>17</sup>O в матрице «H<sub>2</sub>O-КФС» 269 Гц. Это соответствует  $\Delta\nu/2$  <sup>17</sup>O = 1/Т2 0,0037 с. Это очень быстрое время релаксации, т.е. вода в системе «H<sub>2</sub>O-КФС» сильно структурирована за счет связывания и заполнения пустот (ячеек, локальных полостей) молекулами воды в макромолекулах КФС. Введение нафтола частично разрушает этот порядок в системе «H<sub>2</sub>O-КФС» – 228 и 199 Гц соответственно. Это естественно, так как ароматические углеводороды действительно разрушают структуру воды. Но при этом нафтол существенно меняет надмолекулярную структуру КФС, т.е. оставшаяся вода в полостях КФС изменяет принципиально механизм обменных процессов в матрице «вода-КФС-нафтол», а именно, тормозит обменные процессы. Это отражают и ХС <sup>13</sup>С самого нафтола. Следовательно, модифицированная нафтолами КФС будет проявлять новые свойства при различных химических и физико-химических воздействиях на нее.

По результатам проведенных исследований структуры модифицированных нафтолами карбамидоформальдегидных смол методом ЯМР-спектроскопии можно сделать следующие выводы:

1. Проведенный полный анализ спектров ЯМР <sup>13</sup>С модифицированной нафтолами КФС с привлечением программ моделирования позволяет сделать заключение о том, что количественный спектр ЯМР <sup>13</sup>С представлен группами сигналов синглетами (область карбонильных углеродов в диапазоне ХС 154–164 м.д.) и наличием СН<sub>2</sub>-групп (триплеты в области 40–80 м.д.).

2. В образцах модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров значительную роль играют релаксационные процессы, связанные с обменными процессами между нафтолом и КФС, затрагивающие молекулы нафтола в целом. Нафтол диффундирует в различные по размерам пустоты, ячейки структуры макромолекул КФС, заполняя их и тем самым изменяя структурную матрицу КФС, существенно уплотняет ее.

3. При введении в КФ-олигомер  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов наблюдается снижение количества низкомолекулярных продуктов конденсации в смоле, что также подтверждает возможность получения низкотоксичных олигомеров за счет связывания нафтолами свободного формальдегида в карбамидоформальдегидных смолах.

### Литература

1. *Азаров В.И., Цветков В.Е.* Технология связующих и полимерных материалов. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 216 с.
2. *Плотников Н.П.* Улучшение физико-механических свойств фанеры на основе модифицированных нафтолами карбамидоформальдегидных смол: дис. ... канд. техн. наук. – Братск, 2011. – 155 с.
3. *Плотников Н.П., Денисов С.В.* Оптимизация технологических режимов склеивания фанеры модифицированными клеевыми композициями // Вестн. КрасГАУ. – Красноярск, 2010. – №5. – С. 143–148.
4. *Плотникова Г.П., Денисов С.В.* Оптимизация технологических параметров в производстве древесностружечных плит на основе маломольных карбамидоформальдегидных смол с использованием стружки из отходов некондиционной древесины // Вестн. КрасГАУ. – Красноярск, 2010. – № 8. – С. 10–14.
5. *Плотников Н.П., Симилова А.А.* Снижение токсичности карбамидоформальдегидных смол // Вестн. КрасГАУ. – Красноярск, 2010. – №6. – С.155–158.