



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
имени С.М. Кирова»

Кафедра технологии древесных и целлюлозных композиционных  
материалов

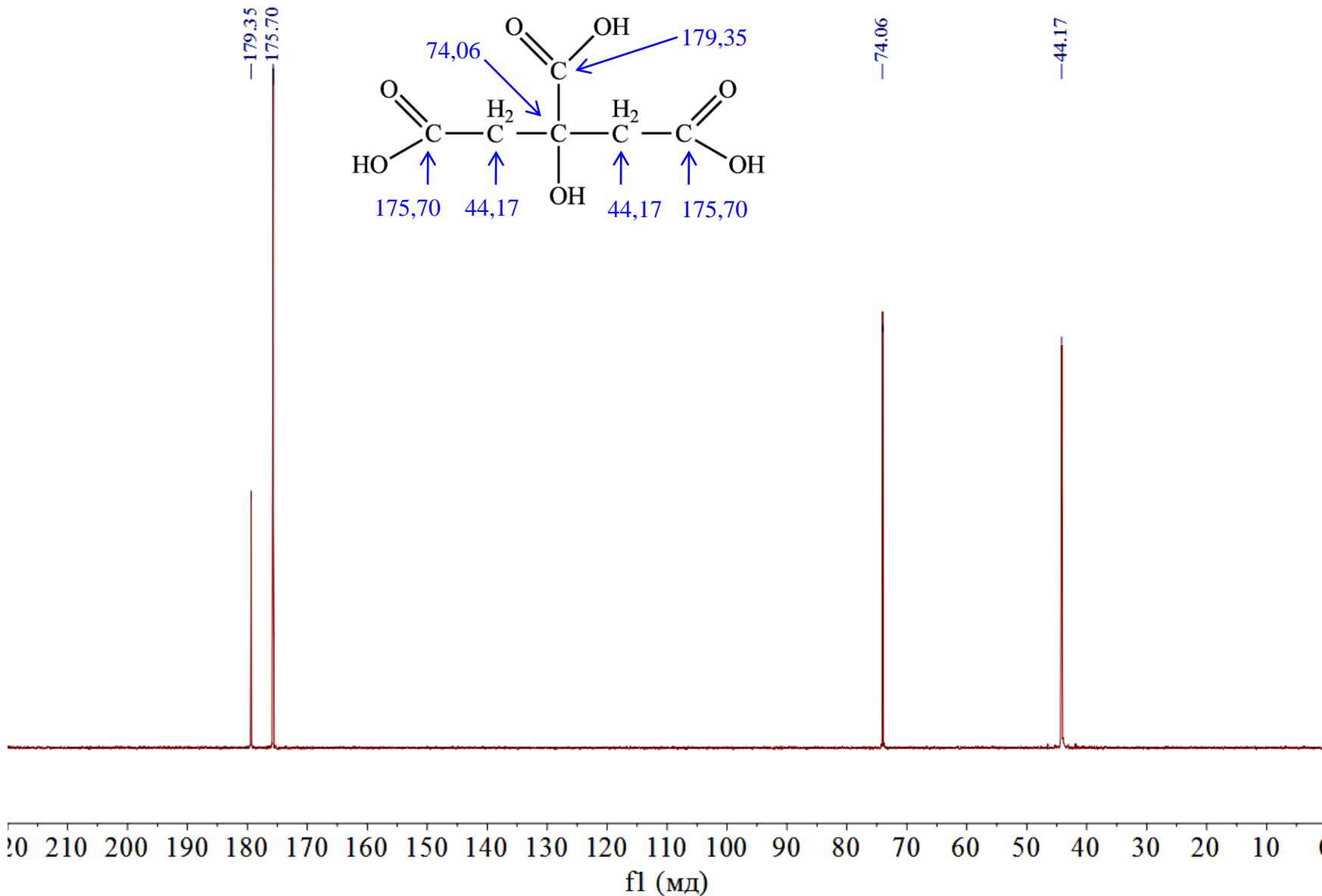
# Возможности спектроскопии ядерного магнитного резонанса при анализе формальдегидсодержащих смол

Докладчик – Иванов Даниил Валерьевич, доцент кафедры ТД и ЦКМ



# СПЕКТР ЯМР $^{13}\text{C}$ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

CYXc.93.fid — CYXc, 93, BF = 100.612769 MHz, Solvent - D2O, 09 Feb 2022 T=298 K



# СИГНАЛЫ ЯМР $^{13}\text{C}$ КОМПОНЕНТОВ ФФС

Структура	Химический сдвиг, м.д.
Производные формальдегида	
Метиленовые связи	
орто- $\text{CH}_2$ -орто	30,0...31,4
орто- $\text{CH}_2$ -пара	33,0...35,9
пара- $\text{CH}_2$ -пара	39,0...41,0
Диметиленэфирные связи	
$\text{Ф}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ф}$	70,0...72,0
$\text{Ф}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$	65,67...70,56
$\text{Ф}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$	88,0...90,0
Гидроксиметильные группы	
орто- $\text{CH}_2\text{OH}$	61,4...61,5
диорто- $\text{CH}_2\text{OH}$	61,6...62,3
пара- $\text{CH}_2\text{OH}$	63,0...66,0
Свободный формальдегид	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$	81,0...83,0
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$	85,0...87,0
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$	90,0...91,0
Ароматическое кольцо	
Свободные реакционные центры	
свободное орто-положение	115,0...119,0
свободное пара-положение	120,0...124,0
Замещённые реакционные центры и мета-положение	127,6...133,9
Углерод, связанный с атомом кислорода	155,0...164,0
Прочее	
Метанол	49,0...50,0
Формиат-ион	170,0...172,0

# СИГНАЛЫ ЯМР $^{13}\text{C}$ КОМПОНЕНТОВ КФС

Структура	Химический сдвиг, м.д.
Производные формальдегида	
Метиленовые связи	
$-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{NH}-$ (тип I)	46...47
$-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}=\text{}$ (тип II)	53...54
$=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}=\text{}$ (тип III)	60...61
Диметиленэфирные связи	
$-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ (тип I)	68...69
$-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ (тип II)	75...76
$=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ (тип III)	78...80
Гидроксиметильные группы	
$-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ (тип I)	64...65
$=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ (тип II)	70...71
Свободный формальдегид	
$\text{HO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH}$	83...84
$\text{HO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$	86...87
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$	90...91
$-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	72...73
Карбонильный углерод	
$\text{H}_2\text{N}-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{NH}_2$	163...164
$\text{H}_2\text{N}-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{NH}-$	161...162
$-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{NH}-$	159...160
Уроновая структура	153...158
Прочее	
Метанол	49...50
$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	56...57



# ЛАБОРАТОРНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ СМОЛЫ

Для демонстрации возможностей метода готовили ФФС марки СФЖ-3014 и КФС марки КФ-МТ-15 по классическим режимам

## Рецептура смол, масс. ч

	СФЖ-3014	КФ-МТ-15
Карбамид основной.....	–	100
Фенол.....	100	–
Формалин концентрацией 37 %.....	206	265
Раствор гидроксида натрия концентрацией 42 %.....	72,2	0,3
Раствор сульфата аммония концентрацией 20 %.....	–	0,3
Карбамид дополнительный.....	–	62
Вода.....	26,8	–

При синтезе СФЖ-3014 **щёлочь вводили в 2 этапа.**

При синтезе КФ-МТ-15 **вакуум-сушку не проводили.**



# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СМОЛ

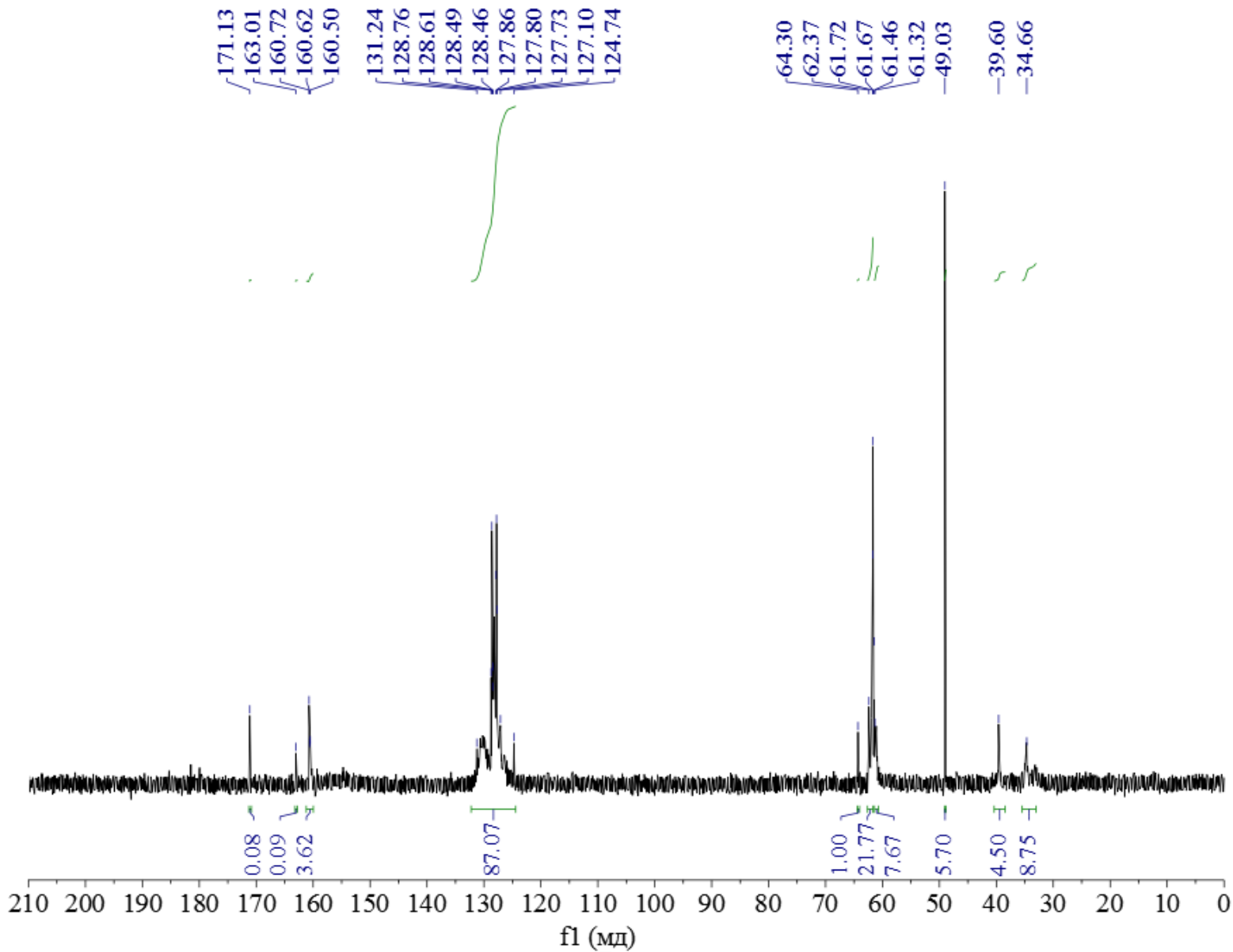
## СФЖ-3014

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля сухого остатка, %	46,1
Условная вязкость, с	39
Концентрация водородных ионов (рН)	10,9
Время желатинизации при 160 °С, с	80
Масс. доля свободного фенола, %	0,07
Масс. доля свободного формальдегида, %	0,01

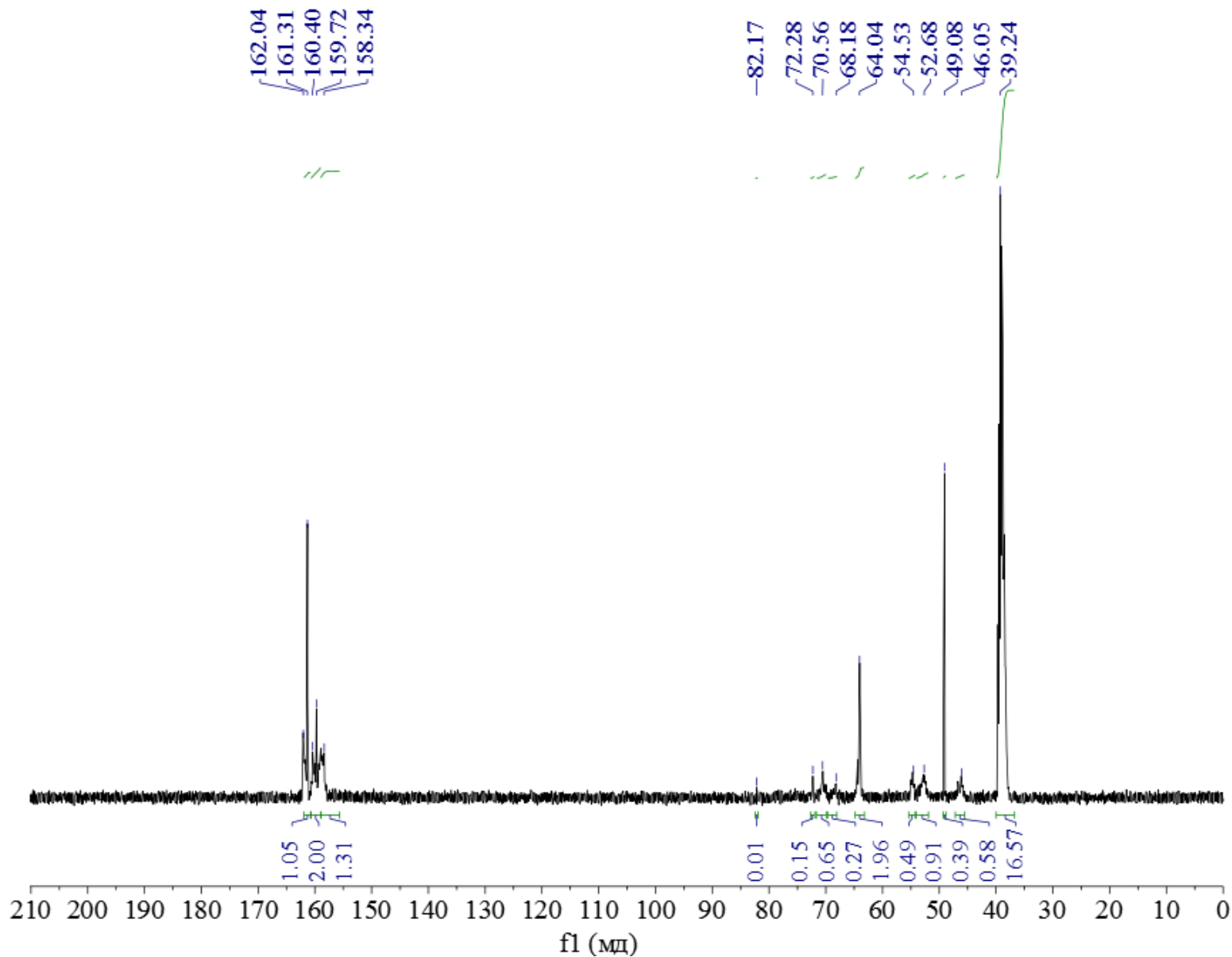
## КФ-МТ-15

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля сухого остатка, %, определённая:	
• методом высушивания	55,3
• по коэффициенту рефракции	55,2
Условная вязкость, с	19
Концентрация водородных ионов (рН)	8,3
Время желатинизации при 100 °С, с	62
Масс. доля свободного формальдегида, %	0,20
Масс. доля гидроксиметильных групп, %	12,7

# СПЕКТР ЯМР <sup>13</sup>C ЛАБОРАТОРНОЙ СФЖ-3014



# СПЕКТР ЯМР $^{13}\text{C}$ ЛАБОРАТОРНОЙ КФ-МТ-15





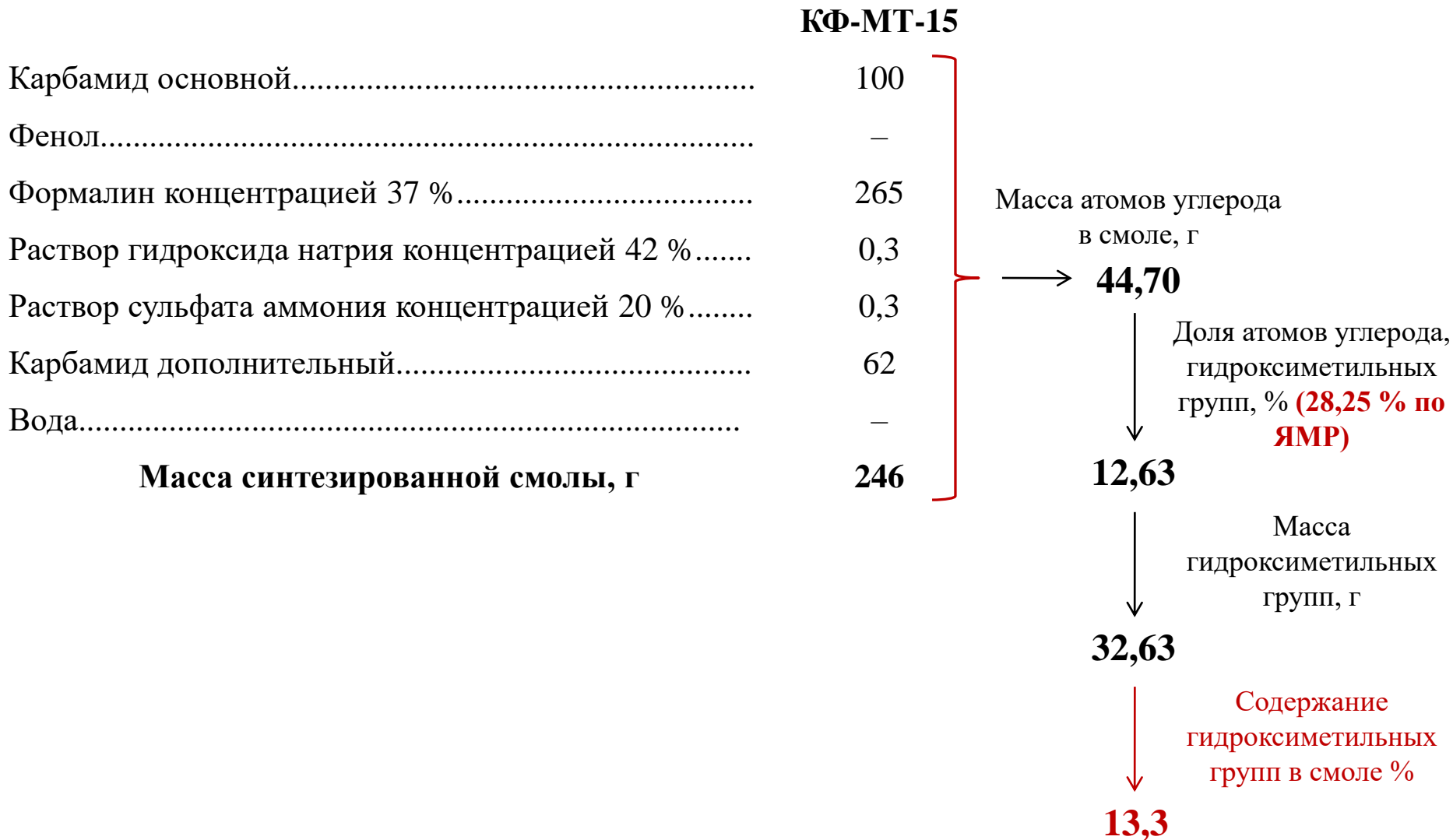


# ДОЛИ ЯДЕР $^{13}\text{C}$ , ОТНОСЯЩИЕСЯ К РАЗНЫМ ГРУППАМ КОМПОНЕНТОВ КФС

Структура	Доля ядер, %
<b>Производные формальдегида</b>	<b><u>51,38</u></b>
	<u>100</u>
Метиленовые связи	<u>20,27</u>
	<u>39,44</u>
–NH–CH <sub>2</sub> –NH–	11,55
–NH–CH <sub>2</sub> –NH=	27,89
Диметиленэфирные связи	<u>2,76</u>
	<u>5,38</u>
–NH–CH <sub>2</sub> –O–CH <sub>2</sub> –NH–	5,38
Гидроксиметильные группы	<u>28,25</u>
	<u>54,98</u>
–NH–CH <sub>2</sub> OH	39,04
=N–CH <sub>2</sub> OH	15,94
Свободный формальдегид	<u>0,10</u>
	<u>0,20</u>
HO–CH <sub>2</sub> –OH	0,20
<b>Метанол</b>	<b>3,99</b>
<b>Карбонильный углерод</b>	<b>44,63</b>
<b>Итого</b>	<b>100</b>



# ДОЛИ ЯДЕР $^{13}\text{C}$ , ОТНОСЯЩИЕСЯ К РАЗНЫМ ГРУППАМ КОМПОНЕНТОВ КФС



**Спасибо за внимание**