

УДК 678.632'523'2I + 547.466.3:543.422.4 +
+ 543.422.23

Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, К.Р. Кийслер,
П.Г. Кристьянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Сообщение III

Изучение продуктов поликонденсации резорцина с
N - метилолкапролактамом

Двухатомные фенолы типа резорцина отличаются высокой реакционноспособностью. При синтезе kleевых смол на базе сланцевых алкилрезорцинов, содержащих до половины 5-метилрезорцина, возник вопрос уменьшения реакционноспособности этих фенолов при поликонденсации их с формальдегидом с целью улучшения качества получаемой смолы. Для этой цели при синтезе kleевой смолы ДФК-4 с большим успехом применяли капролактам (КЛ) [1]. При синтезе смол этого типа представляет интерес N-метилолкапролактам (МКЛ), как соединение, являющееся одновременно комплексообразователем и донором формальдегида. С применением этого бифункционального реагента уменьшится число исходных веществ и окажется возможным избегать такой весьма сложной смеси как формалина, что должно упростить механизм реакции. С тем отпадает также вопрос конкурирующих реакций резорцина и КЛ с формальдегидом, как это имеет место при реакциях поликонденсации резорцина с формальдегидом в присутствии КЛ [2] и также исключается введение в реакционную смесь нежелаемой воды. При реакциях резорцина с МКЛ можно с большой вероятностью ожидать образования различных сополиконденсатов, которые включают в структуру поликонденсата кроме резорциновых колец также цикл КЛ.

Целью настоящей работы было исследование структуры поликонденсатов резорцина с МКЛ при помощи ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии углерода-13, а также сравнение их со смолами, синтезированными из резорцина и формальдегида в присутствии КЛ [2].

Экспериментальная часть

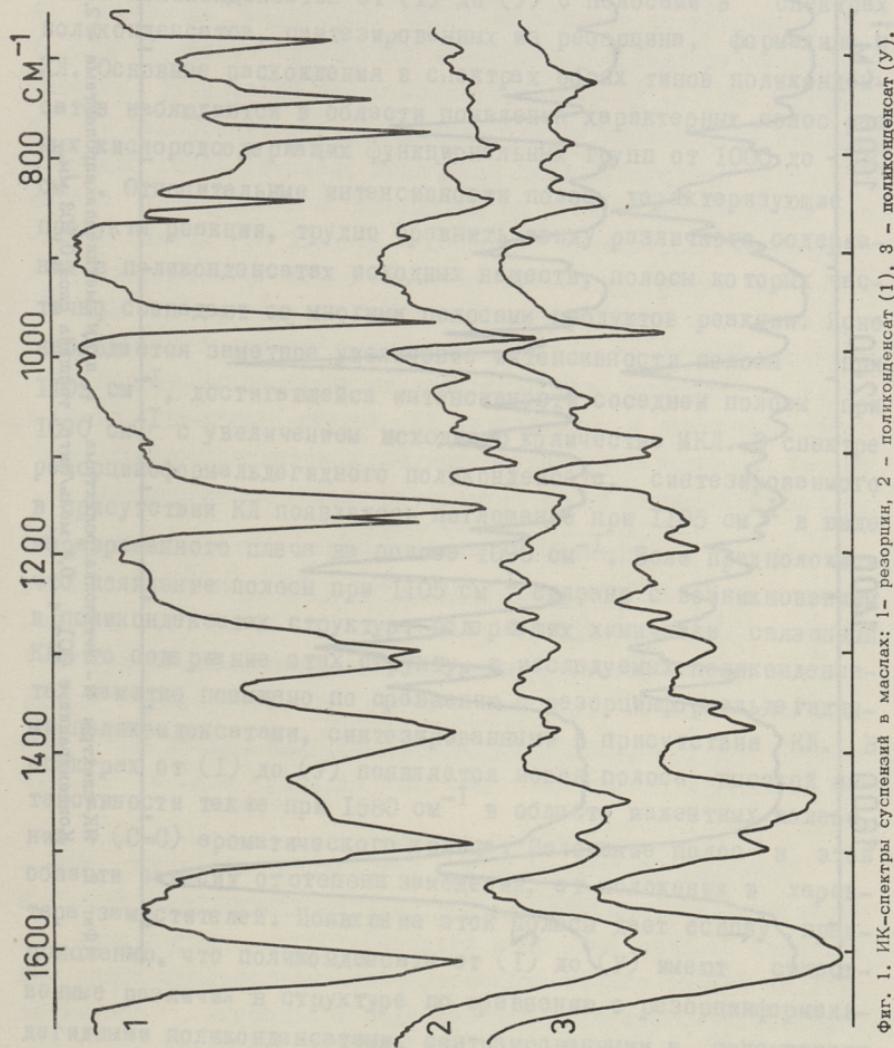
Исследование подвергались пять поликонденсатов, синтезированных из резорцина и МКЛ с молярными соотношениями компонентов I:0,5 (I); I:0,75 (II); I:I (III); I:I,5 (IV); I:2 (V) после экстракции их водой и бензолом [3].

ИК-спектры поликонденсатов сняты в парафиновом и в полифторированном парафиновом (КЕЛ - F - 3) маслах на спектрофотометре UR - 20. ЯМР-спектры двойного резонанса ядер углерода-13 при естественном содержании этого изотопа сняты на универсальном ЯМР-спектрометре на частоте 15,1 МГц с полной связкой протонов и применением быстрого Фурье-преобразования на специальной ЭВМ типа NIC - 1083 (Николэ, США) сигнала свободной прецессии ядерных спинов после возбуждающегося высокочастотного импульса. Объем оперативной памяти ЭВМ 12 К по 20 бит, диаметр применяемых образцов 15 мм. Исследовались растворы проб в пиридине и в ДМСО. Все сдвиги ^{13}C измерены в м.д. от внешнего тетраметилсилина (TMS) в сторону низкого поля.

Обсуждение результатов

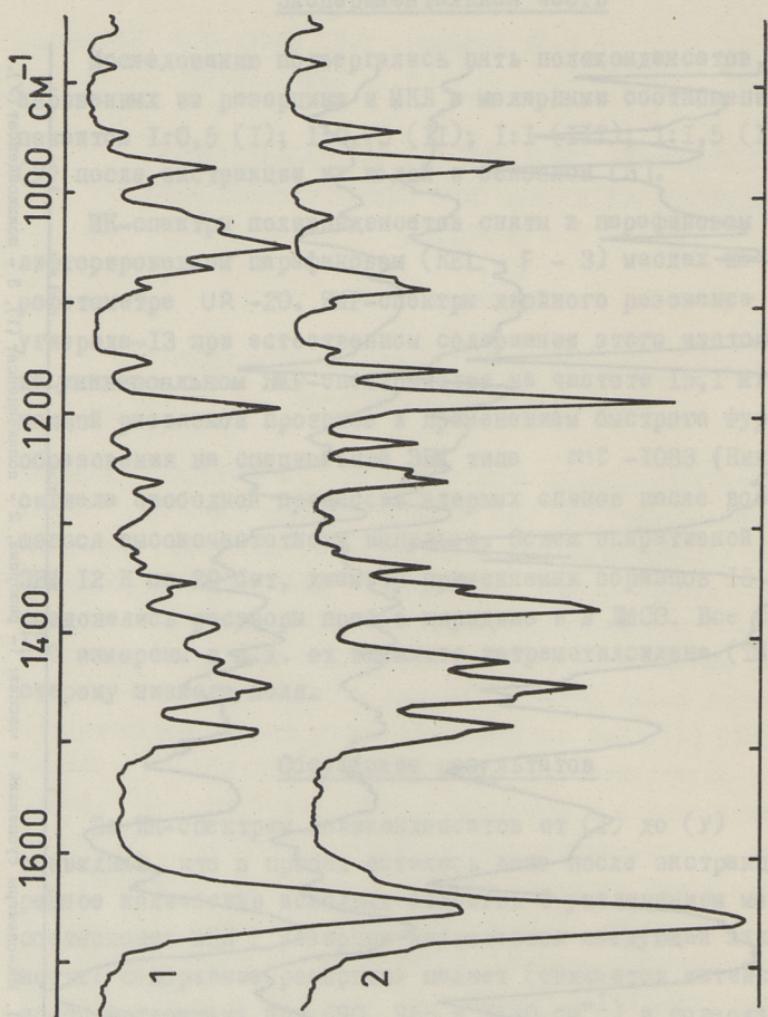
По ИК-спектрам поликонденсатов от (I) до (V) станет очевидным, что в пробах осталось даже после экстракции уменьшенное количество исходных веществ. С увеличением молярного соотношения МКЛ:резорцин наблюдается следующая закономерность: содержание резорцина падает (снижается интенсивность полос поглощения при 690, 965 и 1140 см^{-1}) и содержание МКЛ повышается (в основном по повышению интенсивности полос $\nu(\text{CH}_2\text{OH})$ МКЛ при 1045 см^{-1}) (фиг. 1,2). Из-за перекрывания многих полос в спектрах проб от (I) до (V) невозможно

оценить содержание свободного КЛ. В то же время изучение спектра эфиркетта, полученного экстрагированием сухого остатка водного экстракта с тетрахлорэтаном, показывает, что в ходе ревизии освобождающийся КЛ в основном удалялся из поликонденсатов экстракцией.



Фиг. 1. ИК-спектры суспензий в маслах: 1 - резорцин, 2 - поликонденсат (1), 3 - поликонденсат (у).

Целью настоящей работы было исследование структуры поликонденсатов разобщения с МКЛ при помощи ИК-спектроскопии и НМР-спектроскопии углерода-13, а также сравнение их со смолами, получаемыми из растворения в формальдегиде в присутствии КЛ [2].



Фиг. 2. ИК-спектры N-метиолкапролактама – 1, и N,N'-метиленбис(N-метиолкапролактама) – 2.
Концентрация в CCl₄ 0,1 моль/литр, толщина слоя 0,103 мм.

оценить содержание свободного КЛ. В то же время изучение спектра экстракта, полученного экстрагированием сухого остатка водного экстракта с тетрахлорметаном, показывает, что в ходе реакции освобождающийся КЛ в основном удалялся из поликонденсатов экстракцией.

В некоторых областях ИК-спектров наблюдается сходство полос поликонденсатов от (I) до (У) с полосами в спектрах поликонденсатов, синтезированных из резорцина, формалина и КЛ. Основные расхождения в спектрах обоих типов поликонденсатов наблюдаются в области появления характерных полос разных кислородсодержащих функциональных групп от 1000 до 1110 см^{-1} . Относительные интенсивности полос, характеризующие продукты реакции, трудно сравнить ввиду различного содержания в поликонденсатах исходных веществ, полосы которых частично совпадают со многими полосами продуктов реакции. Ясно наблюдается заметное увеличение интенсивности полосы при 1105 см^{-1} , достигающейся интенсивности соседней полосы при 1090 см^{-1} с увеличением исходного количества МКЛ. В спектре резорциноформальдегидного поликонденсата, синтезированного в присутствии КЛ появлялось поглощение при 1105 см^{-1} в виде неразрешенного плеча на полосе 1090 см^{-1} . Если предположить, что появление полосы при 1105 см^{-1} связано с возникновением в поликонденсатах структур, содержащих химически связанный КЛ, то содержание этих структур в исследуемых поликонденсатах заметно повышенено по сравнению с резорциноформальдегидными поликонденсатами, синтезированными в присутствии КЛ. В спектрах от (I) до (У) появляется новая полоса высокой интенсивности также при 1580 см^{-1} в области валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматического кольца. Положение полос в этой области зависит от степени замещения, от положения и характера заместителей. Появление этой полосы дает основу предположению, что поликонденсаты от (I) до (У) имеют существенные различия в структуре по сравнению с резорциноформальдегидными поликонденсатами, синтезированными в присутствии КЛ. Можно также предполагать более высокую степень реагирования положения 2 резорцина в (I) до (У), так как в ИК-

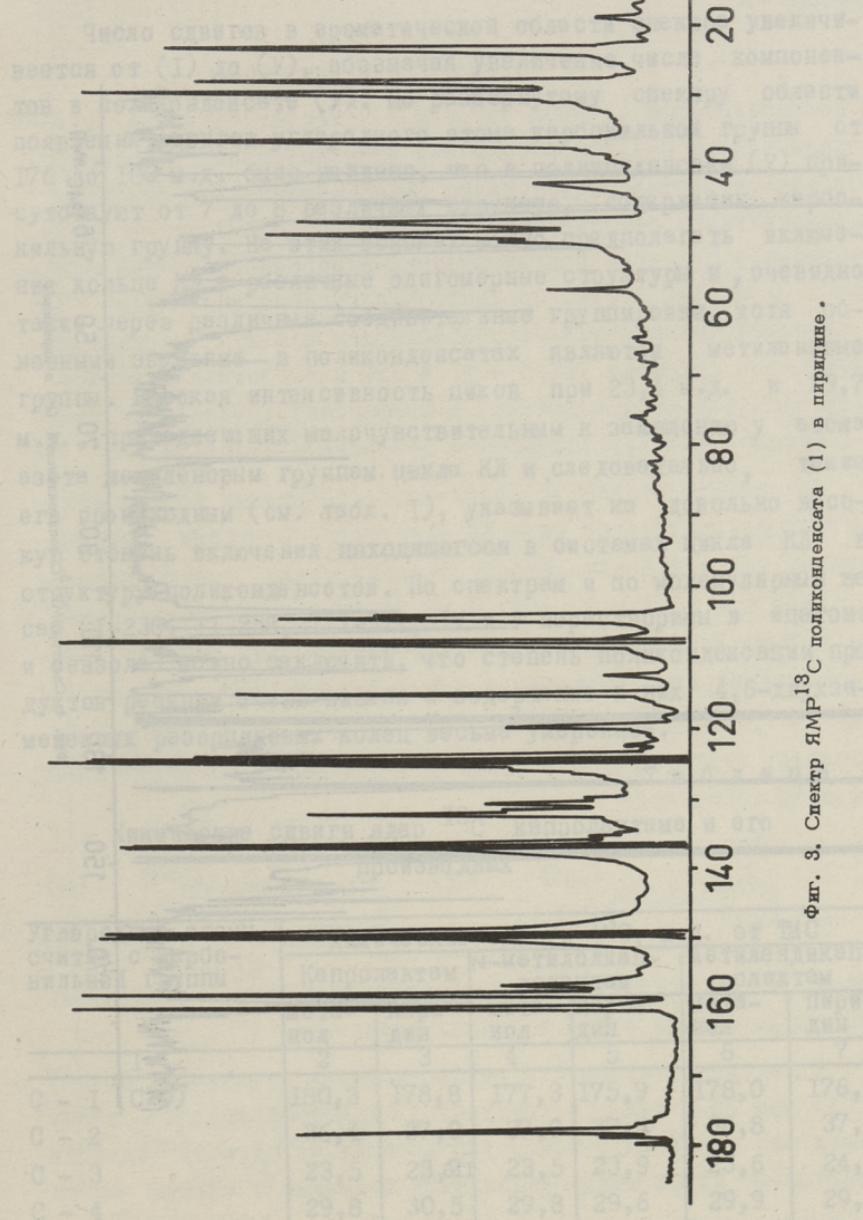
спектре 2,5 алкилзамещенного резорцина наблюдаются полосы при 1110 и 1585 см⁻¹ [4].

Применение спектроскопии ЯМР ¹³C дает возможность получить более определенные сведения о структуре поликонденсатов. В общем наблюдается усложнение спектров от (I) до (У), что указывает на увеличение числа структурных элементов в продуктах реакции с увеличением количества исходного МКЛ. В спектрах от (I) до (У) изменяются число пиков и их относительные интенсивности, что указывает на разнообразие в структуре соответствующих продуктов реакции. Хотя содержание азота (определенное по Кельдалю) в исследуемых пробах практически постоянное (от 4,75 % до 5,22 %), можно сказать, что структура поликонденсатов очень чувствительна к исходному соотношению резорцин:МКЛ. В спектрах ЯМР ¹³C поликонденсатов от (I) до (У) наблюдаются существенные различия от спектров резорцинформальдегидных поликонденсатов, синтезированных в присутствии КЛ. Анализ спектров сложных смесей окажется затруднительным без дополнительного разделения их на фракции и без применения модельных соединений.

Анализ спектров ЯМР ¹³C показывает, что пробы содержат в малом количестве исходные вещества и КЛ даже после экстракции. Содержание МКЛ увеличивается от (I) до (У). Без наложения других резонансов наблюдается слабый пик при 71,7 м.д. метиленового углеродного атома N-метилольной группы и также пик углеродного атома карбонильной группы МКЛ при 177,3 м.д., а также некоторые пики КЛ (42,7 м.д. и 178,5 м.д.) (фиг. 3,4).

Спектры ЯМР ¹³C позволили установить содержание N,N'-метилендиакролактама (МДКЛ) среди продуктов реакции. В условиях синтеза всех пяти поликонденсатов вступающий в реакцию МКЛ не отдает полностью своих метилольных групп на образование соединительных мостиков в основных продуктах реакции, а частично превращается в МДКЛ. На малое его содержание указывает сдвиг метиленового углеродного атома группировки N-CH₂-N при 57,5 м.д. Эта побочная реакция несомненно ведет к снижению степени поликонденсации в исследуемых системах.

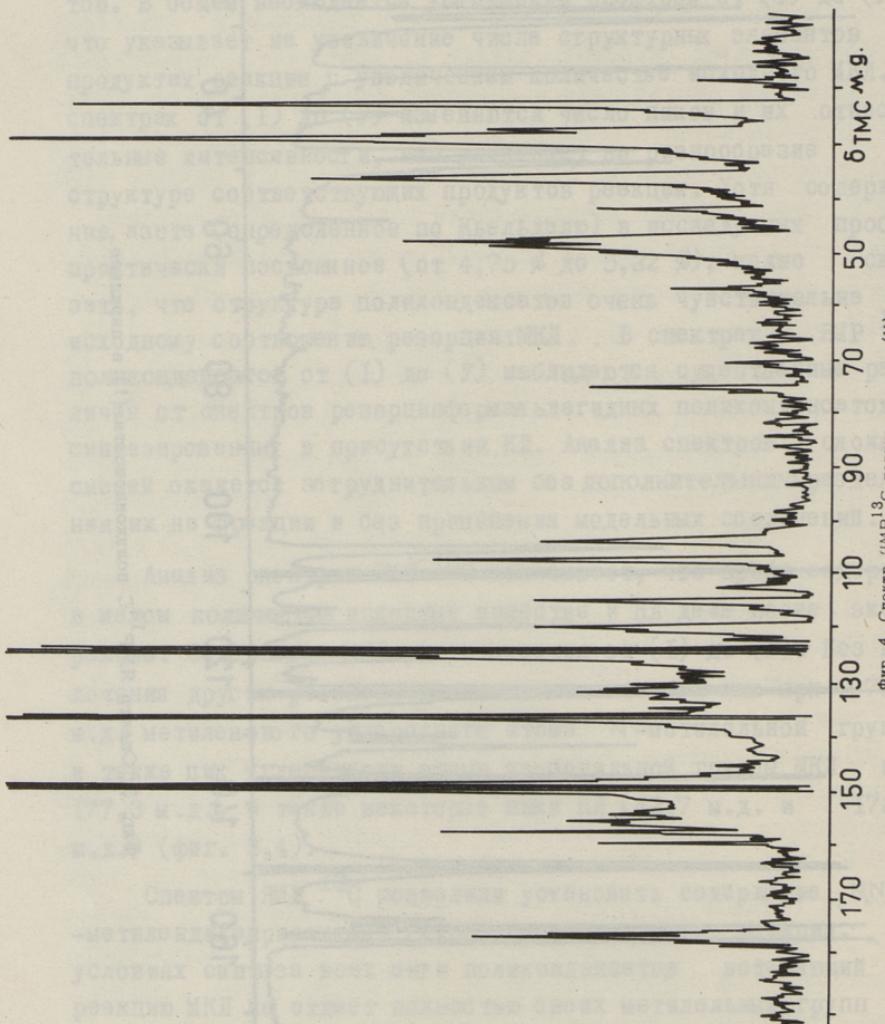
на содержание в поликонденсатах. Более всего разорвано уксусный соответствующие связи ($\text{C}-\text{O}$ — 1,3 160,3 м.д., C_2-O 104,3 м.д., $\text{C}-\text{C}$ — 130,9 м.д.).



Фиг. 3. Спектр ЯМР ^{13}C поликонденсата (1) в пиридине.*

спектра с поликонденсатного разбрзгивания наблюдалась полоса при $\delta \text{ TMC} = 60 \text{ м.н.м.}$ [4].

Приемом спектроскопии ИК С давал возможность получить более подробное описание структуры в отдельных поликонденсатах. В этом наблюдается некоторое сходство с тем, что указывалось выше для частей разбрзгивания полученных вакуумной пиролизной методикой.



Фиг. 4. Спектр LiMg^{13}C поликонденсата (У) в пиридиле.

На содержание в поликонденсатах непрореагированного резорцина указывают соответствующие сдвиги (в пиридине): С-I, 3 I60,3 м.д., С-2 I04,3 м.д., С-4,6 I07,7 м.д. и С-5 I30,9 м.д.

Число сдвигов в ароматической области спектра увеличивается от (I) до (У), обозначая увеличение числа компонентов в поликонденсате (У). По развернутому спектру области появления сдвигов углеродного атома карбонильной группы от I76 до I80 м.д. было найдено, что в поликонденсате (У) присутствуют от 7 до 8 различных структур, содержащих карбонильную группу. На этих основах можно предполагать включения кольца КЛ в различные олигомерные структуры и, очевидно, также через различные соединительные группировки, хотя основными звенями в поликонденсатах являются метиленовые группы. Высокая интенсивность пиков при 23,4 м.д. и 29,7 м.д., принадлежащих малочувствительным к замещению у атома азота метиленовым группам цикла КЛ и, следовательно, также его производным (см. табл. I), указывает на довольно высокую степень включения находящегося в системах цикла КЛ в структуру поликонденсатов. По спектрам и по молекулярным весам (I-230, II-258, III-317, IУ и У нерастворимы в ацетоне и бензоле) можно заключить, что степень поликонденсации продуктов реакции очень низкая и содержание в них 4,6-двуухзамещенных резорциновых колец весьма умеренное.

Таблица I

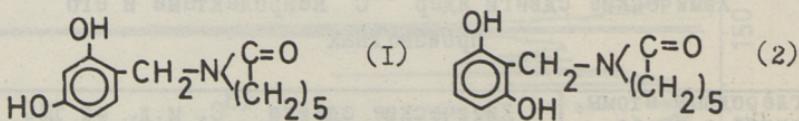
Химические сдвиги ядер ^{13}C капролактама и его производных

Углеродные атомы, считая с карбо- нильной группы	Химические сдвиги ^{13}C , м.д. от ТМС					
	Капролактам		N -метилолкап- ролактам		Метилендикап- ролактам	
	мета- нол	пири- дин	мета- нол	пири- дин	мета- нол	пири- дин
I	2	3	4	5	6	7
C - I (C=O)	I80,3	I78,8	I77,3	I75,9	I78,0	I76,8
C - 2	36,4	37,0	37,0	37,6	36,8	37,4
C - 3	23,5	23,7	23,5	23,9	23,6	24,0
C - 4	29,8	30,5	29,8	29,6	29,9	29,1

1	2	3	4	5	6	7
C - 5	30,5	30,5	29,1	30,1	28,7	30,1
C - 6	42,7	42,5	48,2	48,2	48,4	48,5
CH ₂ OH			70,8	71,3		
N - CH ₂ - N					57,6	58,0

В поликонденсате (I) пик I57,9 м.д., соответствующий углеродным атомам C-1,3 в 4-(или 2-) однозамещенном резорциновом кольце гораздо интенсивнее пика C-1,3 в 4,6-(или 2,4-) двухзамещенном резорциновом кольце при I56,8 м.д. В поликонденсате (У) доля двухзамещенных резорциновых колец повышенна. Сдвиг I32,2 м.д. соответствует углеродному атому C-5 в одно- или двухзамещенном резорциновом кольце, C-4,6 характеризуется сдвигами I22,5 м.д. и I20 м.д. соответственно. Сдвиг I04,5 м.д. принадлежит к свободному углеродному атому C-2 в одно- или двухзамещенном резорциновом кольце.

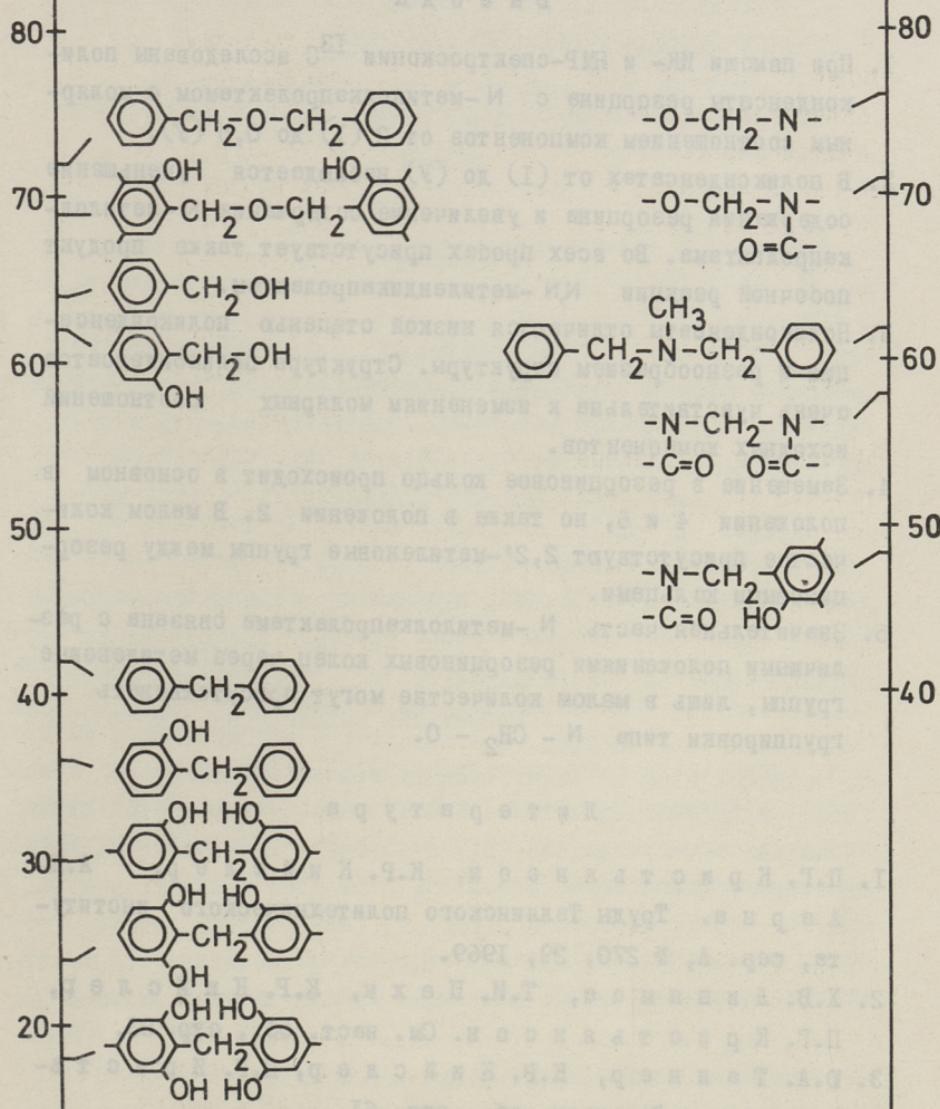
В области появления резонансов углеродных атомов метиленовых групп сильные пики КЛ налагаются с пиками соединительных 2,4 и 4,6-метиленовых звеньев между резорциновыми кольцами при 23,4 м.д. и 27,9 до 30,4 м.д. соответственно. Без наложения наблюдается пик 2,2-метиленовых звеньев, указывая на его малое участие в продуктах реакции. Сдвиги в области от 49,5 м.д. до 50,6 м.д. могут быть приписаны метиленовым группам, соединявшим резорциновые кольца с атомом азота КЛ (фиг. 5):



Структуры (I) и (2) являются, очевидно, основными продуктами реакции резорцина с МКЛ в данных условиях.

Сдвиг увеличивающейся интенсивностью в спектрах от (I) до (У) при 75,7 м.д. (в спектре (У) прибавляется к этому сдвигу ещё сдвиг 76,5 м.д.) уже выходит из области сдвигов метиленовых групп между фенольными кольцами и атомом азота

4. 90. Техническая литература по ИК-спектроскопии и спектральному анализу полимеров
и химических соединений. Сборник издан в 1972 г. под редакцией
Дж. Барнса, У.С. Тальковски. Серия-13 № 2
Москва, New York, Wiley-Interscience, 1972.
Издательство



Фиг. 5. Характерные сдвиги углеродных атомов различных метиленовых групп.

или метиленовых групп в диметиленэфирной группировке. По закономерностям, иллюстрируемым на фиг. 5 (опыты, расчеты сдвигов) и [5] можно предполагать, что в поликонденсатах на базе резорцина и МКЛ присутствуют группировки типа $N - CH_2 - O$.

Выводы

1. При помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии ^{13}C исследованы поликонденсаты резорцина с N -метилолкапролактамом с молярным соотношением компонентов от 2 (I) до 0,5 (у).
2. В поликонденсатах от (I) до (у) наблюдается уменьшение содержания резорцина и увеличение содержания N -метилолкапролактама. Во всех пробах присутствует также продукт побочной реакции N,N' -метилендикарбонатам.
3. Поликонденсаты отличаются низкой степенью поликонденсации и разнообразием структуры. Структура поликонденсатов очень чувствительна к изменениям молярных соотношений исходных компонентов.
4. Замещение в резорциновое кольцо происходит в основном в положении 4 и 6, но также в положении 2. В малом количестве присутствуют 2,2'-метиленовые группы между резорциновыми кольцами.
5. Значительная часть N -метилолкапролактама связана с различными положениями резорциновых колец через метиленовые группы, лишь в малом количестве могут присутствовать группировки типа $N - CH_2 - O$.

Литература

1. П.Г. Кристьянсон, К.Р. Кийслер, А.Я. Аарна. Труды Таллинского политехнического института, сер. A, № 270, 29, 1969.
2. Х.В. Липпмаа, Т.И. Пехк, К.Р. Кийслер, П.Г. Кристьянсон. См. наст. сб., стр. 93.
3. Д.А. Таннер, К.Р. Кийслер, П.Г. Кристьянсон. См. наст. сб., стр. 61.

4. Ю. Лилле, Л. Биттер, Х. Кундель. Республ. научн. конф. по синтезу феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Таллин, 1971, стр. 102.
5. L.F. Johnson, W.C. Jankovski. Carbon-13 NMR Spectra. New York, Wiley-Interscience, 1972.

H. Lippmaa, T. Pehk, K. Kiisler, P. Christjanson

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods

III Polycondensates of Resorcinol with N-Hydroxymethylene-Caprolactam

Summary

The IR and ^{13}C NMR spectra of five polycondensation products of resorcinol with N-hydroxymethylene-caprolactam (with the initial molar ratio of reactants from 2 to 0.5) have been analysed. The structure of the reaction products with a very low degree of polycondensation is very sensitive to changes of the initial molar ratio. In addition to the usual methylene-linked polycondensates of resorcinol N-hydroxymethylene-caprolactam, used as the donor of formaldehyde, reacts to a considerable extent with the formation of structures in which various positions of the diphenol cycle are connected with the nitrogen atom of the caprolactam ring with methylene bridges. The reactivity of position 2 in the resorcinol ring is significantly raised in comparison with the polycondensates of resorcinol with formaldehyde in the presence of caprolactam. N,N'-methylene-bis-caprolactam has also been found as a product of side reaction.