

УДК 678.632'523'21 + 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 II

Поликонденсаты резорцина и 5-метилрезорцина и
влияние прибавки капролактама на их структуру

При изучении реакции поликонденсации фенолов с формальдегидом, при определении структурных элементов и функциональных групп и при исследовании процессов старения смолы неоднократно во спользовались спектроскопическими методами. В течение последних десяти лет методом протонного магнитного резонанса изучены некоторые образцы новолачных смол [1, 2, 3]. Из-за сложности исследуемых систем и соответствующих спектров не удалось выяснить структуры исследованных смол полностью, а только определить содержание различных функциональных групп, соединяющих ароматические ядра через орто- и пара-положения. Дополнительную информацию при этом получили изучением спектров ацетилированных смол, особенно при идентификации полос, принадлежащих кислородсодержащим структурным элементам [1]. Из-за плохой растворимости фенолформальдегидных смол пришлось в отдельных случаях пользоваться специальными растворителями, например, AsCl_3 , который в некоторых случаях способствует дальнейшей поликонденсации смолы. В типичном новолаке определили количественное содержание о-п, п-п и о-о метиленовых мостиков при помощи NMR -спектроскопии [4] и оценили изомерный состав новолака комбинированным методом с применением ИК- и NMR -спектроско-

пии [5]. В другой работе определили изомерный состав фенолформальдегидного резита [6].

Фенолформальдегидные смолы на базе двухатомных фенолов типа резорцина мало изучены. При помощи ИК-спектроскопии изучались резорцинформальдегидные смолы, полученные некаталитически с молярным соотношением формальдегид:резорцин 0,3 до 0,7 [7]. В этой работе пришли к выводу, что соотношение оптических плотностей двух дублетных полос поглощения линейно зависит от первоначального соотношения реагентов. При помощи полученных калибровочных кривых делали выводы о структуре резорциновых смол, синтезированных в присутствии различных катализаторов. Употребленные при этом ИК-полосы были: дублет при 1170 и 1150 см^{-1} (принадлежность неясная) и дублет при 980 и 960 см^{-1} . Из них полоса 960 см^{-1} принадлежит непрореагировавшему резорцину (полоса неплоских деформационных колебаний γ ($=\text{CH}$) незамещенной изолированной связи ($=\text{CH}$) в ароматическом ядре и полоса 980 см^{-1} по мнению авторов [7] характеризует 4- и 4,6-замещенные производные резорцина (сдвиг полосы 960 см^{-1} до 980 см^{-1} в поликонденсате резорцина).

Целью настоящей работы было исследование с применением ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C структуры смол, синтезированных из двухатомных фенолов типа резорцина с формальдегидом и смол, синтезированных в тех же условиях в присутствии капролактама.

Экспериментальная часть

Смолы из резорцина и 5-метилрезорцина с формалином с молярным соотношением фенол:формальдегид (ФА) 1:0,55 были синтезированы из очищенных фенолов с прибавлением 35 % формалина при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ при смещивании в течение 30 минут. Затем смеси выдерживались 24 часа при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае синтеза смол с прибавкой капролактама (КЛ) молярное соотношение фенол:ФА:КЛ составлялось 1:0,55:0,75. Формалин прибавлялся к предварительно сплавленной смеси фенола и капролактама при $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ при смещивании в течение 30 минут, после чего смеси выдерживались 24 часа при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пробы смол подвергались экстракции водой (дважды с пятикратным количеством) при 40 °С. После удаления воды пробы высушивались в вакууме при 20 мм. рт. ст. при 40 °С. Водные экстракты экстрагировались этиловым эфиром. Остаток и эфирный экстракт были высушены в вакууме.

Таблица I

Молекулярные веса смол определены эбуллиоскопически в ацетоне [8]

№	Смола	Средний молекулярный вес	
		до экстракции	после экстракции
I	Резорцин - ФА	360	472
II	Резорцин - ФА - КЛ	207	214
III	5-метилрезорцин - ФА	374	436
IV	5-метилрезорцин - ФА - КЛ	230	нерастворим в ацетоне

Методика спектроскопических измерений описана в сообщении I в настоящем сборнике. ИК-спектры некоторых смол сняли в растворе ацетона.

Обсуждение результатов

Основные полосы в ИК-спектре резорциновой смолы (I): 840 см^{-1} (частично резорцин), 967 см^{-1} (резорцин) и 980 см^{-1} γ ($=\text{CH}$); 1030 см^{-1} низкой интенсивности, указывает на содержание очень малого количества метилольных концевых групп; 1090 см^{-1} - β ($=\text{CH}$) (весома интенсивные полосы в области 1000 до 1175 см^{-1} для алкилзамещенных одно- и двухатомных фенолов [9]); дублет 1150 и 1170 см^{-1} (частично резорцин) - δ' (OH) и ν ($=\text{C}-\text{O}$) соответственно. За счет поликонденсации резорцина с уменьшением числа незамещенных ($=\text{CH}$) связей в фенольном ядре в спектре смолы исчезнут полосы γ ($=\text{CH}$) трех рядом расположенных ($=\text{CH}$) связей ароматического ядра при 740 и 775 см^{-1} и полосы ν ($\text{C}=\text{C}$) ароматического ядра в области 1300 до 1600 см^{-1} сдвинуты в сторону больших частот по сравнению со спектром резорцина.

Появление полос резорцина в спектре смолы (I) и полос, характеризующих смолу в спектрах экстрактов, указывает на малую селективность экстракции в данных условиях.

При поликонденсации резорцина с ФА в присутствии КЛ не получается твердого продукта. Смола (II) высокой вязкости имеет даже после экстракции низкий молекулярный вес, который в основном обусловлен содержанием свободных исходных реагентов в смоле. Водный экстракт представляет собой практически чистый КЛ. Эфирный экстракт содержит в основном резорцин, а также смолу и следы КЛ. Полосы КЛ в ИК-спектре смолы (II) мешают исследованию полос смолы и сравнению их интенсивностей с полосами в спектре смолы (I) ввиду их перекрывания. Новая по сравнению со спектром смолы (I) полоса при 1108 см^{-1} в виде плеча на полосе 1090 см^{-1} не принадлежит капролактаму, метилолкапролактаму или метилендикарбонату и может указывать на различную структуру смолы (II) по сравнению со смолой (I) в связи с содержанием химически связанных капролактама или различного изомерного состава. Из спектров смол (I) и (II) и из различий в молекулярных весах следует, что смола (II) теряет при экстракции гораздо меньше продуктов поликонденсации, чем смола (I).

В ИК-спектрах смол (III) и (IV) из 5-метилрезорцина наблюдаются аналогичные резорциновым смолам закономерности. Основные различия по сравнению со смолами (I) и (II) в том, что содержание свободного резорцинового компонента гораздо меньше в (III) и (IV). Растворимая при экстракции в воде часть пробы перешла полностью в эфирный экстракт, который состоит в основном из 5-метилрезорцина, но содержит также некоторые компоненты смолы. Как и в случае смол (I) и (II) можно предположить малое содержание метилольных концевых групп в (III) и (IV) по полосам в области 1000 до 1100 см^{-1} . В отличие от спектра смолы (II), спектр смолы (IV) не содержит новых полос из-за прибавки капролактама. В структуре смол из обоих исследуемых фенолов влияние капролактама в основном состоит в изменении изомерного состава полученных поликонденсатов, что в ИК-спектрах отражается в изменениях интенсивностей соответствующих полос. Сравнительный анализ

интенсивностей полос в ИК-спектрах за труднее ввиду перекрытия полос смол с полосами капролактама.

Наиболее достоверные данные о структуре поликонденсационных смол получаются на основе ЯМР-спектров ядер углерода-13 в этих соединениях. При интерпретации углеродных спектров смол, приготовленных на базе резорцина и 5-метилрезорцина, основой могут служить те же соединения и их метилпроизводные [9-12], а также соединения с метиленовыми мостиками между ароматическими ядрами, см. табл. 2.

Таблица 2

Химические сдвиги ядер ^{13}C в модельных соединениях

Соединения	Химический сдвиг ^{13}C , м.д. от тетраметилсилана								
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH_3	CH_2	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	
Фенол	155,5	114,6	128,8	119,5	128,8	114,6			
Резорцин	157,6	102,7	157,6	107,4	130,3	107,4			
2-метилрезорцин	155,6	111,7	155,6	107,5	126,3	107,5	7,7		
4-метилрезорцин	155,3	102,9	155,3	115,8	130,9	106,5	14,2		
5-метилрезорцин	157,3	99,8	157,3	108,1	140,7	108,1	20,5		
Анизол	159,8	113,9	129,6	120,5	129,6	113,9	54,3		
Диметиловый эфир резорцина	160,8	100,4	160,8	106,0	129,6	106,0	54,3		
Дибензиловый эфир								72,2	
Диметилол- <i>p</i> -крезол	151,7	127,5	127,5	128,1	127,5	127,5	20,462,0		
Дифенилметан								41,9	
Дибензил								37,4	
9,10-дигидроантрацен								35,9	
Флуорен								36,5	

Из этой таблицы следует, что введение в ядро резорцина метильных (или метиленовых) групп в различные положения ведет к весьма закономерным изменениям химических сдвигов ядер углерода этого ароматического кольца. В месте замещения наблюдается парамагнитный сдвиг на 9 ± 1 м.д. В мета-положениях от нового углеродного заместителя заметного

эффекта нет, в пара-положении влияние всегда диамагнитное (на 3 до 4 м.д.) и в орто-положениях от нового заместителя влияние также слабое (не более 2 м.д.). Характерно изменение химического сдвига замещенного углеродного атома фенола при метилировании фенольного гидроксила, наблюдается пара-магнитный сдвиг на 3 до 4 м.д. Таким образом, более высокие значения химических сдвигов ароматических углеродных атомов в спектрах смол указывали бы на образование простоэфирных связей с гидроксильными группами применяемого фенола. Важное место при исследовании структуры фенольных поликонденсатов занимают метиленовые группы, связывающие ароматические кольца. Из таблицы 2 следует, что ожидаемый сдвиг метиленового углерода между незамещенными ароматическими ядрами составляет 42 м.д. Конечно, несвязанные 1,4-взаимодействия с близко расположенным заместителями ведут к некоторому дополнительному диамагнитному сдвигу. Величина этого сдвига может быть оценена из сравнения сдвигов метильных углеродных атомов в 5-метилрезорцине, 4-метилрезорцине и 2-метилрезорцине и составляет примерно 6 м.д. на одну гидроксильную группу. Так, в присутствии одного орто-заместителя ожидается сдвиг метиленового углеродного атома 36 м.д. и при двух орто-заместителях 30 м.д. Дальнейшее замещение ведет к сдвигу 24 м.д. при 2,4-поликонденсации и 18 м.д. в случае менее вероятной 2,2-поликонденсации. Также характерными являются химические сдвиги метиленовых углеродных атомов в метильных концевых группах (62 м.д.) и в диметиленэфирных мостиках (72 м.д.). Очень широкий диапазон ожидаемых химических сдвигов метиленовых углеродных атомов несомненно способствует интерпретации структуры поликонденсационных смол на основе спектров ядерного магнитного резонанса углерода-13.

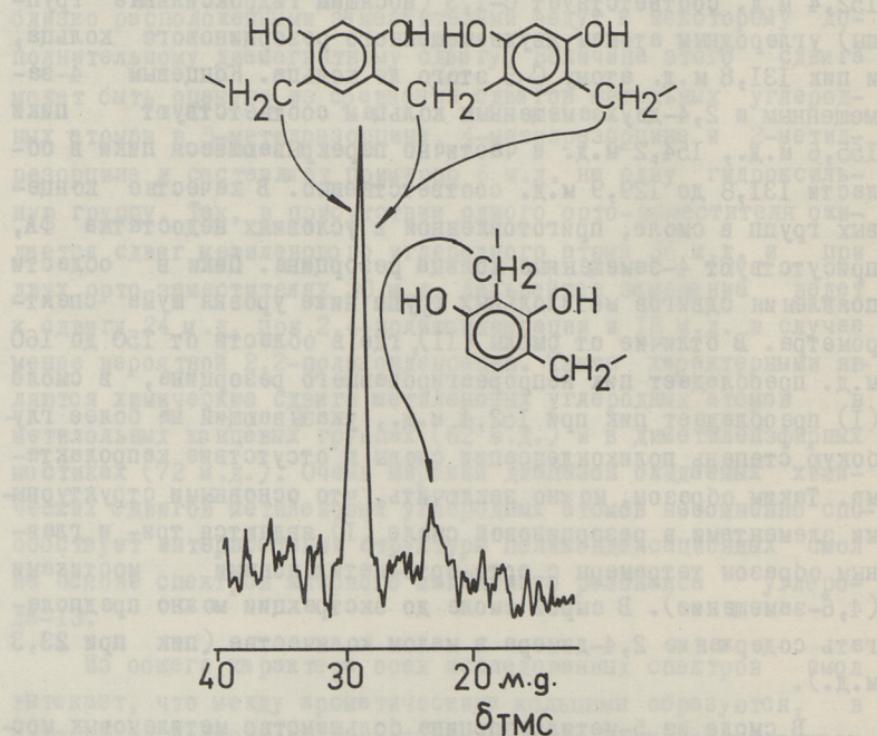
Из общего характера всех исследованных спектров смол вытекает, что между ароматическими кольцами образуются, в отличие от реакции поликонденсации менее реактивного гидроксибензола, в основном только метиленовые мостики. В области 63 до 73 м.д. нет резонансов заметной интенсивности и диметиленэфирные связи должны иметь лишь совсем второстепенное значение. В то же время из химических сдвигов аромати-

ческих углеродных атомов вытекает, что гидроксильные группы самого резорцина являются инертными и не образуют эфирных связей в реакциях с метилольными группами.

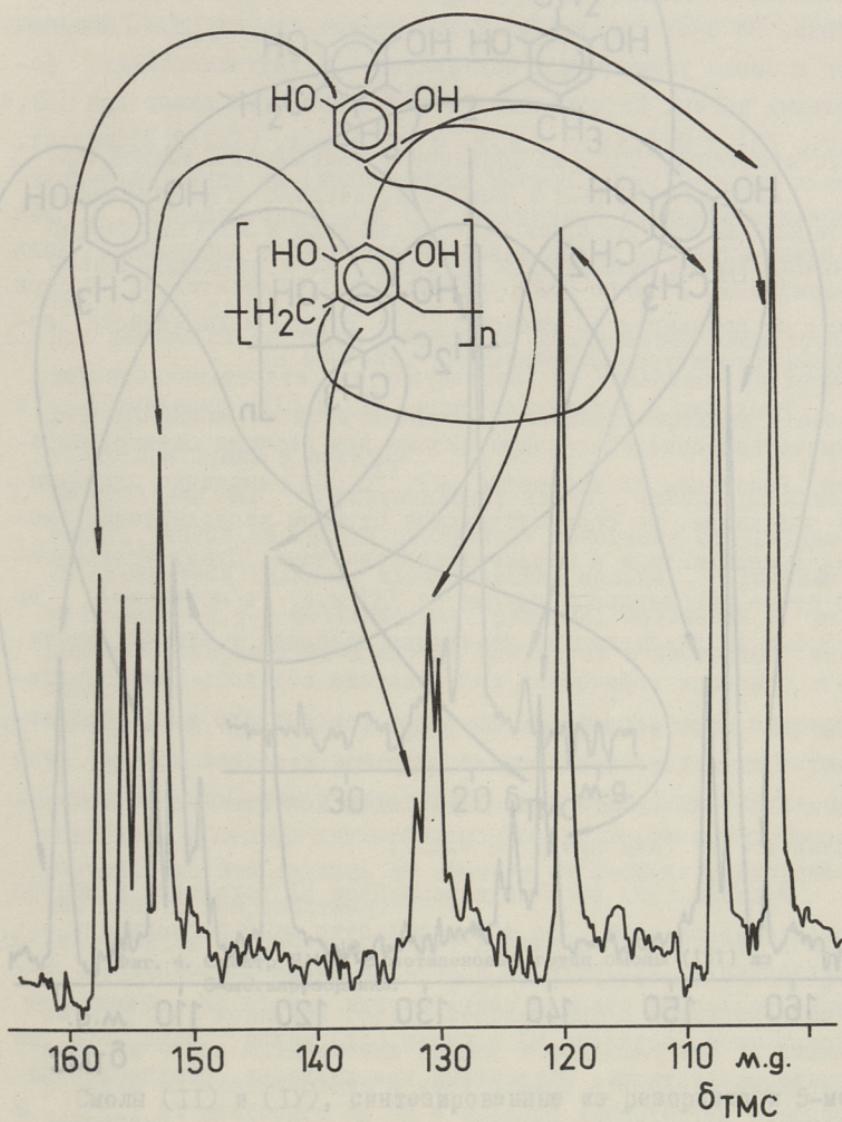
Относительно несложный спектр ароматических углеродных атомов резорциновой смолы (I) (фиг. 2) указывает на сравнительно регулярную структуру смолы с преобладанием орто-орто (4,6)-замещения с некоторым, но малым участием 2,4-замещения (пики при I54,2 м.д. (Фиг. 2) и особенно при 23,3 м.д. (фиг. I)). Однократному 4-замещению соответствует пик при I55,6 м.д. и пространственно затрудненное 2,2-замещение отсутствует полностью. Хотя сдвиги 4,6-диалкилрезорцинов не были измерены, можно считать, что интенсивный пик при II9,8 м.д. соответствует 4,6-положениям двухзамещенного кольца резорцина (сдвиг С-4 в 4-пропилрезорцине составляет I20,7 м.д. [II]). Пик при I52,4 м.д. соответствует С-1,3 (носящим гидроксильные группы) углеродным атомам двухзамещенного резорцинового кольца, и пик I3I,8 м.д. атому С-5 этого же кольца. Концевым 4-замещенным и 2,4-двуихзамещенным кольцам соответствуют пики I55,6 м.д., I54,2 м.д. и частично перекрывающиеся пики в области I3I,8 до I29,9 м.д. соответственно. В качестве концевых групп в смоле, приготовленной в условиях недостатка ФА, присутствуют 4-замещенные кольца резорцина. Пики в области появления сдвигов метилольных групп ниже уровня шума спектрометра. В отличие от смолы (II), где в области от I50 до I60 м.д. преобладает пик непрореагированного резорцина, в смоле (I) преобладает пик при I52,4 м.д., указывающий на более глубокую степень поликонденсации смолы в отсутствие капролактама. Таким образом, можно заключить, что основными структурными элементами в резорциновой смоле (I) являются три- и главным образом тетрамеры с орто-орто-метиленовыми мостиками (4,6-замещение). В сырой смоле до экстракции можно предполагать содержание 2,4-димера в малом количестве (пик при 23,3 м.д.).

В смоле из 5-метилрезорцина большинство метиленовых мостиков также находится в 4,6-положениях. Соответствующий сдвиг углеродных атомов 4,6-двуихзамещенных и 4-монозамещенных ароматических колец II7,5 м.д. (фиг. 3). Пик метиленовых мости-

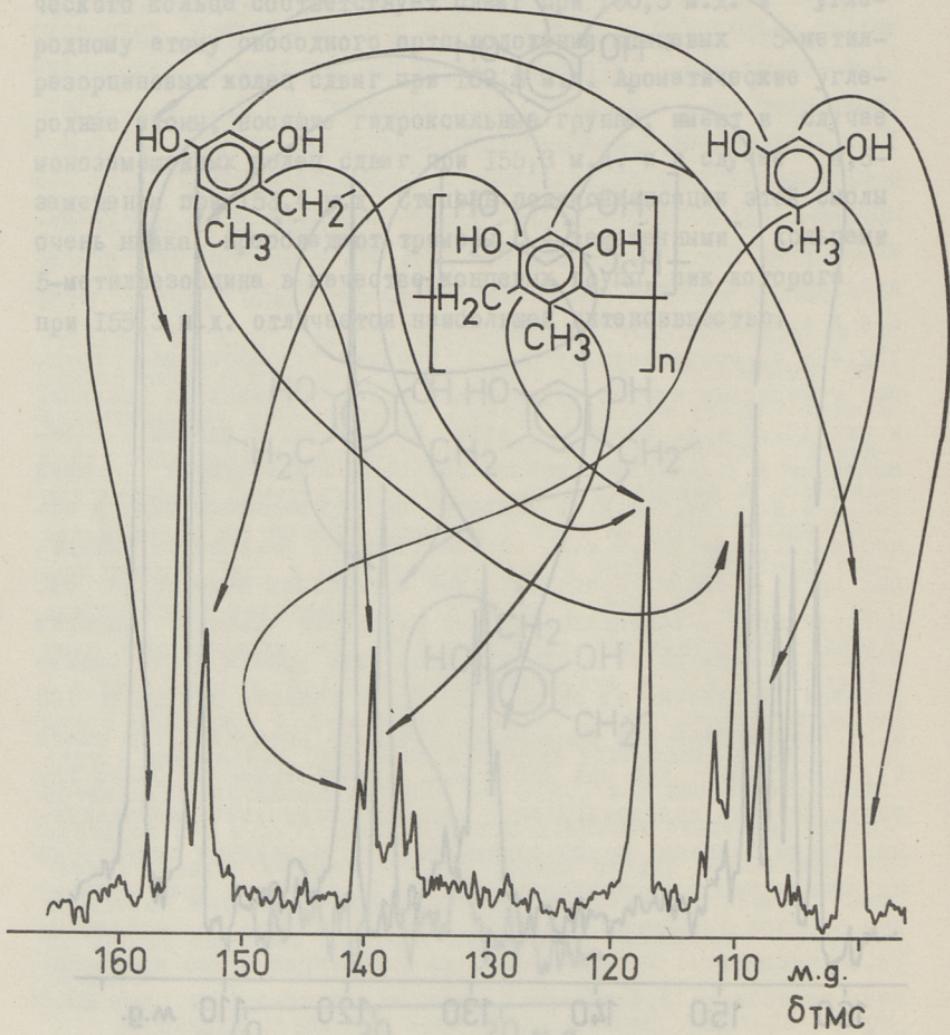
ков смолы при 19,6 м.д. почти совпадает с сигналом метильных групп 5-метилрезорцина при 20,4 м.д. (фиг. 4). Слабый пик при 15,6 м.д. соответствует 2,4- (или даже 2,2-) замещению ароматических колец. Свободному положению 2 ароматического кольца соответствует сдвиг при 100,5 м.д. и углеродному атому свободного орто-положения концевых 5-метилрезорциновых колец сдвиг при 109,8 м.д. Ароматические углеродные атомы, носящие гидроксильные группы, имеют в случае монозамещенных колец сдвиги при 155,3 м.д. и в случае 4,6-замещения при 153,4 м.д. Степень поликонденсации этой смолы очень низка, преобладают тримеры с 4-замещенными кольцами 5-метилрезорцина в качестве концевых групп, пик которого при 155,3 м.д. отличается наибольшей интенсивностью.



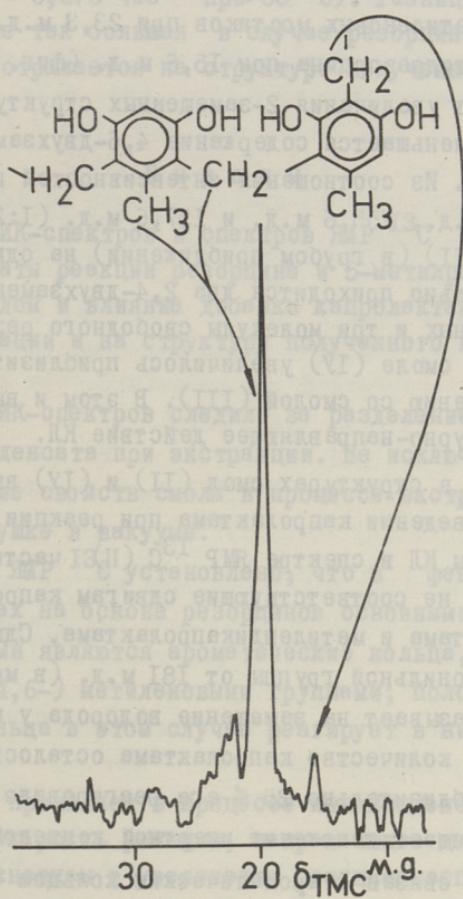
Фиг. 1. Спектр ЯМР¹³С метиленовых групп резорцинформальдегидной смолы (1).



Фиг. 2. Спектр ЯМР ^{13}C ароматической части резорцинформальдегидной смолы (1).



Фиг. 3. Спектр ЯМР ^{13}C ароматической части смолы (111) из 5-метилреорцина.



Фиг. 4. Спектр ЯМР¹³С метиленовых групп смолы (111) из 5-метилрезорцина.

Смолы (II) и (IV), синтезированные из резорцина и 5-метилрезорцина, в присутствии капролактама отличаются более высоким содержанием непрореагированных фенолов, что указывает на более медленную реакцию и на более низкую степень поликонденсации. Общим при поликонденсации обоих фенолов в присутствии КЛ является увеличение в поликонденсате содержания

замещенных в положении 2 фенольных колец. В случае резорцина увеличивается в ЯМР спектре ^{13}C интенсивность пика соответствующих метиленовых мостиков при 23,3 м.д. (фиг. 1) и в случае 5-метилрезорцина при 15,6 м.д. (фиг. 4) соответственно. За счет увеличения 2-замещенных структурных элементов в смоле уменьшается содержание 4,6-двузамещенных фенольных колец. Из соотношения интенсивностей пиков при 152,4 м.д., 154,2 м.д., 155,6 м.д. и 157,6 м.д. (1:2:2:3) следует, что в смоле (II) (в грубом приближении) на одно 4,6-двузамещенное кольцо приходится два 2,4-двузамещенных, два 4-однозамещенных и три молекулы свободного резорцина. Доля 2-замещения в смоле (IV) увеличилась приблизительно в три раза по сравнению со смолой (III). В этом выражается основное структурно-направляющее действие КЛ.

Различия в структурах смол (II) и (IV) выражаются в химическом поведении капролактама при реакции поликонденсации. Резонансы КЛ в спектре ЯМР ^{13}C (II) частично сдвинуты на положения, не соответствующие сдвигам капролактама, метилолкапролактама и метилендикапролактама. Сдвиг углеродного атома карбонильной группы от 181 м.д. (в метаноле) до 178,6 м.д. указывает на замещение водорода у атома азота. Хотя основное количество капролактама осталось непрореагированным, приблизительно 25 % его реагировало и по всей вероятности занимает положение инертной концевой группы, где атом азота КЛ связан с ароматическим кольцом через метиленовый мостик (пик при 47,6 м.д.).

В смоле (IV) из 5-метилрезорцина КЛ находится в непрореагированном виде. Это обстоятельство дает возможность предполагать, что роль КЛ в реакции поликонденсации не зависит только от степени реагирования самого КЛ. Химически несвязанное состояние КЛ в смоле (IV) можно объяснить на основе результатов, полученных при изучении реакционноспособности двухатомных фенолов и КЛ по отношению ФА [13]. В случае конкурирующих реакций в смеси с молярным соотношением, где ФА гораздо меньше, чем фенола и амида, с ФА предпочтительно реагирует 5-метилрезорцин, имеющий очень высокую константу конденсации с ФА, в то время как КЛ конденсирует

кую константу скорости ($k = 59,4 \text{ час}^{-1}$ при 60°C) по сравнению с КЛ ($k = 0,073 \text{ час}^{-1}$ при 60°C). Разница в скоростях реакции с ФА не так большая в случае резорцина ($k = 0,68 \text{ час}^{-1}$), что и отражается на структуре полученного поликонденсата (II).

Выводы

1. При помощи ИК-спектров и спектров ЯМР ^{13}C исследовались поликонденсаты реакции резорцина и 5-метилрезорцина с формальдегидом и влияние добавки капролактама на процесс поликонденсации и на структуру полученного поликонденсата.
2. При помощи ИК-спектров следили за разделением компонентов поликонденсата при экстракции. Не исключено некоторое изменение свойств смолы в процессе экстракции и особенно при сушке в вакууме.
3. По спектрам ЯМР ^{13}C установлено, что в фенолформальдегидных смолах на основе резорцинов основными структурными элементами являются ароматические кольца, связанные орто-орто-(4,6-) метиленовыми группами; положение 2 фенольного кольца в этом случае реагирует в ничтожном количестве.
4. Капролактам проявляет в процессе поликонденсации, помимо влияния на скорость реакции, направляющее действие, состоящее в основном в увеличении реакционноспособности положения 2 в кольце двухатомного фенола по отношению формальдегида. Это явление не зависит от степени реагирования самого капролактама.
5. Капролактам частично вступает в химическую реакцию при поликонденсации резорцина с формальдегидом с образованием инертных концевых групп, соединенных с ароматическим кольцом через метиленовые группы и подавляя тем самым реакцию поликонденсации с уменьшением степени поликонденсации.

Л и т е р а т у р а

1. J.C. Woodbrey, H.P. Higginbottom, H.M. Culbertson, J. Pol. Sci. A, Vol. 3, 1079, (1965).
2. R.C. Hirst, D.M. Grant, R.E. Hoff, W.J. Burke, J. Pol. Sci. A, Vol. 3, 2091, (1965).
3. H.A. Szymanski, A. Blumenthal, J. Pol. Sci. A, Vol. 3, 63, (1965).
4. Toshio Yoshikawa, Ju Kumanotani, Makromolekulare Chem., 131, (B 226) 273, (1970).
5. М.И. Силинг, О.С. Матюхина, О.А. Мочалова, В.П. Пшеницына, И.Я. Силинг. Высокомол. соед., XI (A) 1943, (1969).
6. А.А. Берлин, Р.М. Асеева, К. Альманбетов, О.А. Мочалова, И.Я. Слоним. Высокомол. соед., XIII (A) 2440, (1971).
7. Masayoshi Yamao, Yoneyoshi Tanaka, Shigeo Mukui, Akira Kubota, Shigeyuki Tanaka, Japan Analyst, Vol. 21, 491. (1972).
8. В.Я. Михельсон. Труды Таллинского политехнического института. Сер. А, № 263, 1968, стр. 59-70.
9. Т. Пехк, Э. Липпмаа, Изв. АН ЭССР, Хим.Геол., 17, 195, (1968).
10. Т. Пехк, Э. Липпмаа, Изв. АН ЭССР, Хим.Геол., 19, 372, (1970).
11. Т. Пехк, Д.Лилле, Э.Липпмаа, Л.Биттер, Изв. АН ЭССР, Хим.Геол., 19, 283, (1970).
12. E. Lippmaa, T. Pehk, Kemian Teollisuus, 24, 1001, (1967).
13. К.Д. Сиймер, К.Р. Кийслер. Республикаанская научная конференция по синтезу феноло-формальдегидных kleевых смол и старение kleевого соединения. Таллин, 1971, стр. 50.

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

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation
Products with Spectroscopic Methods

II Polycondensates of Resorcinol and Orcinol and the
Influence of Caprolactam on their Structure

Summary

The IR and ^{13}C NMR spectra of the polycondensation products of resorcinol and orcinol with formaldehyde as well as similar condensation products, obtained in the presence of a technologically useful modifying agent, caprolactam, were analysed. It was found that in the reaction with formaldehyde resorcinol and orcinol form predominantly ortho-ortho-linked products. The addition of caprolactam to the reaction mixture raises the reactivity of position 2 of the diphenol nucleus toward formaldehyde. In the case of resorcinol, caprolactam takes part in the polycondensation reaction to a limited extent with the formation of inert end groups with methylene bridges between caprolactam and the aromatic rings in the macromolecule, thus diminishing the degree of polycondensation.

Была исследована ИК и ^{13}C спектры поликонденсатов резорцина и орсинального с формальдегидом, а также спектры поликонденсатов, полученных в присутствии модифицирующего агента - капролактама. Оказалось, что в реакции с формальдегидом резорцин и орсинальный образуют преимущественно орто-орто-связанные продукты. Добавка капролактама в реакционную смесь повышает реакционную способность позиции 2 ядра дифенола в сторону формальдегида. В случае резорцина капролактам участвует в поликонденсации в небольшом количестве, образуя инертные концевые группы с мостиковыми группами метиленов, что снижает степень поликонденсации.