

УДК 678.632'33'21:547.466:543.422.4 +
+ 543.422.23

Х.В. Липпмаа, К.Р. Кийслер, Т.И. Пехк

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Сообщение I

Изучение влияния прибавки капролактама на реакцию
поликонденсации диметил-п-крезола

Клеи на базе фенолформальдегидных смол широко применяются в самых различных областях техники благодаря их выгодным технологическим свойствам. В сланцевом сырье, применяемом при изготовлении клеевых смол типа ДФК, преобладают двухатомные фенолы, скорость реакции которых с формальдегидом значительно выше скорости реакции одноатомных фенолов. В связи с тем появляется необходимость урегулирования скорости и глубины реакции поликонденсации, что может быть достигнуто с помощью соединений, реагирующих или образующих стойкие молекулярные комплексы с основными компонентами, участвующими в реакции поликонденсации. В качестве такой прибавки выгодно отличается капролактама, который образует многочисленные молекулярные соединения с полярными молекулами, реагирует с формальдегидом и может выступать в качестве инертной концевой группы в реакции поликонденсации одно- и двухатомных фенолов с формальдегидом. Фенолформальдегидные клеи, изготовленные с участием капролактама, отличаются очень хорошими технологическими свойствами [1] и, следовательно, представляют значительный практический интерес.

Хотя реакции капролактама с гидроксиметиленовыми производными представляют основной интерес, эти реакции относительно сложны и ещё мало изучены. В качестве модели реакций капролактама в процессе поликонденсации и для установления структуры образующихся соединений более целесообразно исследование высокотемпературного поведения диметил-*п*-крезола (ДМК) в чистом виде и в присутствии капролактама.

В классических исследованиях Каммерера, Гульча и др. [2-6] обнаружено, что реакция *п*-алкилфенолов с формальдегидом приводит к образованию, в зависимости от условий опыта, линейного или циклического поликонденсата с метиленовыми или диметиленэфирными мостиками между орто-положениями ароматических ядер. Простейший поликонденсат с полностью линейной структурой и с высоким содержанием диметиленэфирных мостиков образуется из ДМК при поликонденсации в расплаве при 130 °С. При этом содержание в полимерной молекуле именно диметиленэфирных групп было доказано с помощью элементарного анализа, баланса выделяющегося формальдегида при повышении температуры смолы выше 130 °С, и бромированием [5]. Спектроскопическое исследование образующихся соединений значительно облегчалось синтезом целого гомологического ряда линейных и циклических олигомерных производных *п*-крезола с метиленовыми мостиками между ароматическими ядрами [2,5]. С помощью ИК-спектров охарактеризованы линейные орто-поликонденсаты *п*-крезола, содержащие в молекуле до девяти ароматических колец, соединенных метиленовыми мостиками [2]. Кроме того, с помощью УФ- и ИК-спектров охарактеризованы 21 многоядерных модельных соединений, производных *п*-крезола с частично или полностью метилированными гидроксильными группами [6].

Экспериментальная часть

Диметил-*п*-крезол (ДМК) был синтезирован из предварительно очищенного *п*-крезола по [7] и перекристаллизован дважды из этилацетата. Т. пл. 131 °С, молекулярный вес 172,

элементарный анализ С 64,5 %, Н 7,2 %. Содержание гидроксильных групп в молекуле (ацелированием в пиридине) 3,0.

Поликонденсацию ДМК провели в круглодонной колбе с обратным холодильником и мешалкой на металлической бане при 130 °С в течение 6 часов. В тех же условиях провели реакции поликонденсации ДМК в присутствии капролактама (КЛ). Высушенным при 40 °С в вакууме при 10 мм рт. ст. смолам определили молекулярные веса эбуллиоскопическим методом в ацетоне [8] (таблица I).

Т а б л и ц а I

Свойства изготовленных смол

№	С м о л а	Средний молеку- лярный вес
I	ДМК	1370
II	ДМК:п-крезол (1:1)	420
III	ДМК-КЛ (1:1) и	290
III	после экстракции водой	674

Поликонденсат (III) смеси ДМК с КЛ освобожден от непрореагированного КЛ 10-кратным экстрагированием бензольного раствора смолы водой при 40 °С и высушен в вакууме при 10 мм рт. ст.

Все полученные смолы подвергались спектроскопическому анализу без разделения отдельных олигомеров. С помощью ИК-спектроскопии и спектров ЯМР углерода-13 были установлены основные структуры полученных соединений, в частности характер замещения ароматического цикла и состав алифатических мостиков между циклами. При этом более чувствительная ИК-спектроскопия оказалась особенно ценной для установления присутствия примесей и для следования за процессом экстракции смолы, а ЯМР на ядрах углерода-13 при установлении средней структуры образующихся поликонденсатов.

Все ИК-спектры были сняты на спектрофотометре типа UR-X с применением суспензий смол в парафиновом и в полифто-

рированном парафиновом (KEL-F-3) маслах, а в случае растворимых образцов также растворов в бензоле и тетрахлорметане. Спектры ЯМР ^{13}C были сняты при естественном содержании этого изотопа на частоте 15,1 Мгц на универсальном спектрометре, работающем по методу разделения времени [9] с накоплением спектра в ферритовой памяти многоканального анализатора типа LP 4050 (Нокия). В качестве растворителей применяли ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО) и бензол. Все сдвиги измерены в м.д. от внешнего стандарта - тетраметилсилана (ТМС) в сторону слабого поля (δ -шкала). При этом допущено, что $\delta_{\text{ТМС}} - \delta_{\text{CS}_2} = 193,1$ м.д. и $\delta_{\text{ТМС}} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 129,0$ м.д.

Обсуждение результатов

ИК-спектр суспензии поликонденсата чистого ДМК (I) содержит следующие характерные полосы, отнесение которых определено по [10-12]: 780 см^{-1} и плечо при 765 см^{-1} , 880 см^{-1} (872 см^{-1} в бензольном растворе) - внеплоскостные деформационные колебания изолированной связи $=\text{CH}$ ароматического кольца γ ($=\text{CH}$); 1003 и 1075 см^{-1} (1083 см^{-1} в бензольном растворе) - характерные полосы для валентных колебаний метилольных и оксиметиленовых групп ν (CH_2OH) и ν (CH_2O). В области $1000-1175\text{ см}^{-1}$ появляются также полосы плоскостных деформационных колебаний ароматических ($=\text{CH}$) связей β ($=\text{CH}$). В эту область включается полоса при 1165 см^{-1} . Дублет при 1235 и 1250 см^{-1} связан с деформационными колебаниями ассоциированного фенольного гидроксила $\delta'(\text{OH})$ и валентными колебаниями фенольного гидроксила ν ($=\text{C}-\text{O}$). 1300 , 1360 , 1380 , 1487 см^{-1} (в случае п-крезола последняя полоса появляется при 1518 см^{-1}) и 1620 см^{-1} (в спектре п-крезола 1603 и 1618 см^{-1}) связаны с валентными колебаниями ароматического кольца ν ($\text{C}=\text{C}$) и частично с деформационными колебаниями гидроксильных групп в области от 1300 до 1450 см^{-1} .

Полное отсутствие в спектре поликонденсата характерной для 1,4-дизамещенного ароматического кольца полосы п-крезола γ ($=\text{CH}$) при 817 см^{-1} указывает на отсутствие в смоле (I) свободного п-крезола. Высокое содержание гидроксильных

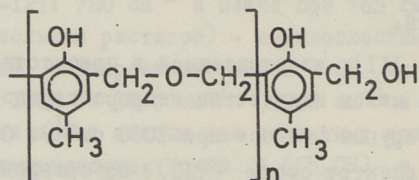
групп ($\text{II}, 4 \text{ OH/моль}$) наряду с отсутствием полосы при 817 см^{-1} и присутствием полосы при 1003 см^{-1} указывает на присутствие метилольных групп в качестве концевых групп в смоле (I). Интенсивность поглощения при 1600 см^{-1} сильно понижена, что также указывает на высокую степень замещения ароматических ядер в поликонденсате. Средний молекулярный вес 1370 позволяет предполагать, что в одной макромолекуле содержится до девяти крезольных ядер. При этом полоса при 1075 см^{-1} соответствует диметиленэфирным группам в смоле и доказывает их массовое присутствие. В спектрах полимергомологов п-крезола с метиленовыми мостиками между ароматическими ядрами отсутствуют полосы в этой характерной для появления полос простозфирной связи в области 1050 до 1100 см^{-1} [2].

При поликонденсации смеси (II) ДМК-п-крезол 1:1 образуется смола с пониженным молекулярным весом в связи с присутствием в смоле свободного п-крезола, но с той же основной структурой.

В смоле (III), изготовленной в присутствии КЛ, также наблюдаются в малом количестве непрореагированные метилольные концевые группы (полоса при 1003 см^{-1}). Основные новые полосы в ИК спектре смолы (III) по сравнению со спектром смолы (I) были обнаружены при 980, 1140, 1195 и 1295 см^{-1} . Эти новые полосы не совпадают с интенсивными полосами в спектрах КЛ, метилолкапролактама и метиленидикапролактама [14]. Можно предполагать, что в данных условиях поликонденсации оставшийся в смоле (III) после экстракции капролактама химически связан в структуру смолы. При этом интенсивность новых полос поглощения в спектрах смолы (III) увеличивается во времени по мере протекания процесса поликонденсации. В положениях этих новых полос наблюдается некоторое сходство с полосами поглощения в спектрах смол на базе резорцина [13].

Основной интерес в спектрах углерода-13 исследованных смол представляют резонансы в области метиленовых групп, позволяющие сделать однозначные выводы о структуре соединительных мостиков между кольцами, и ароматическая область, очень характерная для определения степени и характера заме-

щения ароматических ядер. В ЯМР спектре ^{13}C ДМК наблюдается характерный для метилольных групп сдвиг 62,0 м.д. от ТМС в ацетоне и 61,5 м.д. в ДМСО. При образовании простозфирной связи типа $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ метиленовые углеродные атомы дают резонанс в ещё более низком поле. Соответствующий сдвиг метиленовых групп в дибензиловом эфире равен 72,2 м.д. в чистой жидкости. Интенсивный пик при 68,9 м.д. в углеродном спектре ЯМР поликонденсата (I) (фиг. 1) соответствует резонансу метиленовых углеродов в диметиленэфирных мостиках. Кроме того, в спектре наблюдается слабый пик концевых метилольных групп при 63,2 м.д. Другой слабый пик (плечо)эфирных мостиков перед концевыми ароматическими ядрами слегка сдвинут в сторону слабого поля от сильного пика 68,9 м.д. Слабые резонансы в области от 38 до 43 м.д. указывают на весьма малое (10 %) содержание незфирных метиленовых мостиков в смоле. Таким образом, на основе ИК- и ЯМР-спектров, поликонденсат (I) имеет весьма регулярную структуру типа:

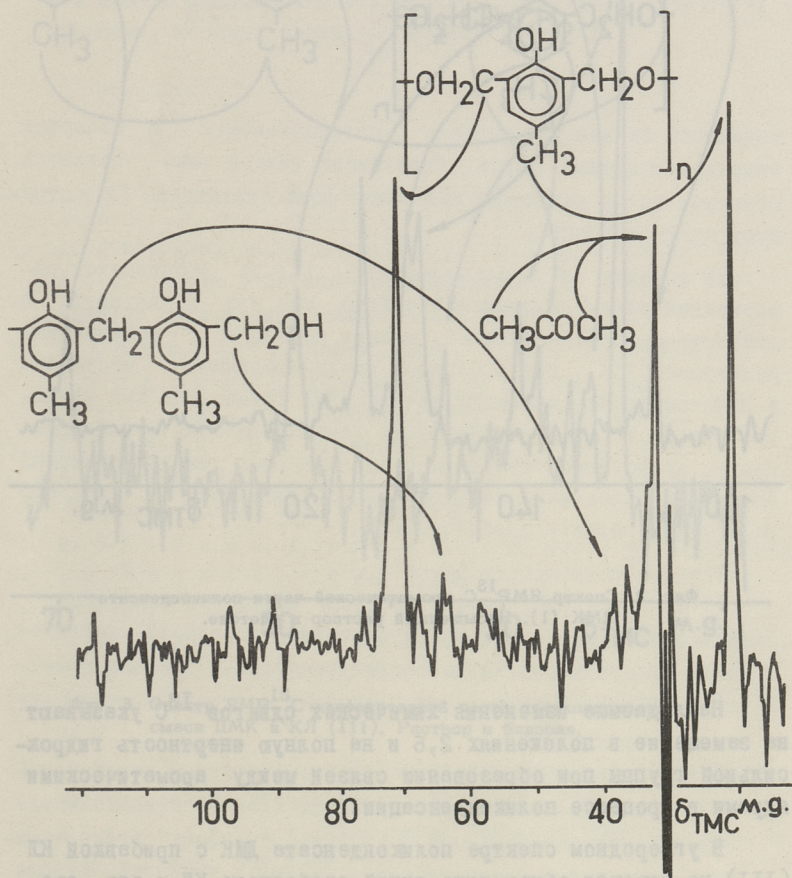


Однородность структуры поликонденсата (I) также иллюстрируется простотой спектра ароматических углеродных атомов и малым расширением соответствующих пиков (фиг. 2). Интересно отметить, что наблюдаемые сдвиги лишь мало отличаются от сдвигов ароматических углеродов в ДМК.

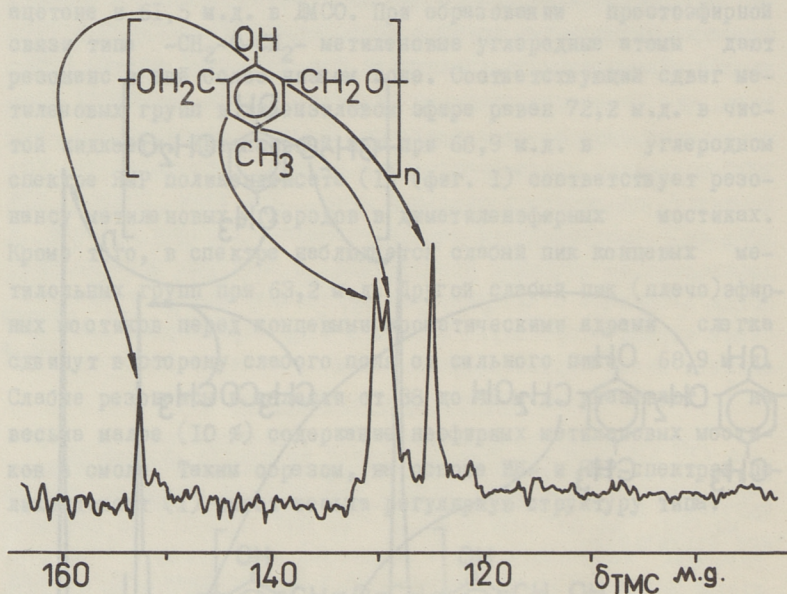
Т а б л и ц а 2

Химические сдвиги ^{13}C ароматических углеродных атомов ДМК и его поликонденсата (I)

Углеродный атом	ДМК	Поликонденсат ДМК (I)
C_1	151,7	152,7
C_2, C_6	127,5	124,7
C_3, C_5	127,5	130,1
C_4	128,1	129,0



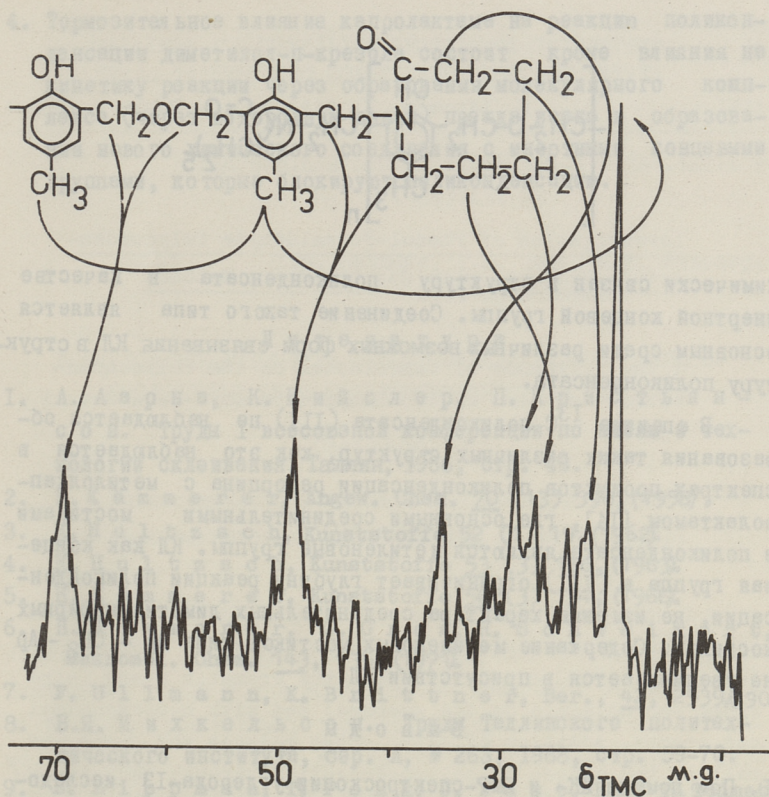
Фиг. 1. Спектр ЯМР ^{13}C алифатической части поликонденсата ДМК (1). Раствор в ацетоне.



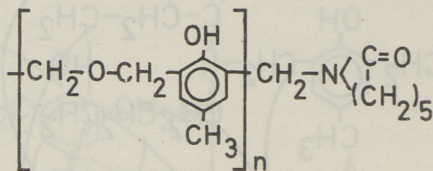
Фиг. 2. Спектр ЯМР¹³C ароматической части поликонденсата ДМК (1). Насыщенный раствор в ацетоне.

Наблюдаемые изменения химических сдвигов ¹³C указывают на замещение в положениях 2,6 и на полную инертность гидроксильной группы при образовании связей между ароматическими ядрами в процессе поликонденсации.

В углеродном спектре поликонденсата ДМК с прибавкой КЛ (III) не удается обнаружить линий свободного КЛ и его соединений с формальдегидом. На основе присутствия в спектре сильных линий с двойной интенсивностью при 48,9 м.д. (в бензоле) и 47,9 м.д. (в ДМСО, широкая, неоднородно расширенная полоса) можно считать доказанным образование соединения следующей структуры с метиленовой группой между ароматическим кольцом и азотом КЛ, где КЛ



Фиг. 3. Спектр ЯМР ^{13}C алифатической части поликонденсата смеси ДМК и КЛ (111). Раствор в бензоле.



химически связан в структуру поликонденсата в качестве инертной концевой группы. Соединение такого типа является основным среди различных возможных форм связывания КЛ в структуру поликонденсата.

В спектре ^{13}C поликонденсата (III) не наблюдается образования таких различных структур, как это наблюдается в спектрах продуктов поликонденсации резорцина с метилолкапролактамом [14], где основными соединительными мостиками в поликонденсате являются метиленовые группы. КЛ как концевая группа в (III) ограничивает глубину реакции поликонденсации, не изменяя характера соединительных диметиленэфирных мостиков. Содержание метиленовых мостиков типа $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ не увеличивается в присутствии КЛ.

В ы в о д ы

1. При помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии углерода-13 исследованы продукты поликонденсации диметил-п-крезола и смеси диметил-п-крезол:капролактама с молярным соотношением компонентов 1:1.
2. Из диметил-п-крезола при 130°C образуется поликонденсат, содержащий до 9 ароматических ядер в макромолекуле с концевыми метилольными группами. Основными соединительными звеньями в поликонденсате являются диметиленэфирные мостики ($\sim 90\%$). Содержание метиленовых мостиков весьма малое ($\leq 10\%$).
3. Диметил-п-крезол в смеси с капролактамом конденсируется таким же образом, как и в отсутствие капролактама. Часть капролактама химически связывается через метиленовые мостики к молекулам поликонденсата диметил-п-крезола в качестве концевых групп.

4. Тормозительное влияние капролактама на реакцию поликонденсации диметил-*п*-крезола состоит кроме влияния на кинетику реакции через образования молекулярного комплекса (через водородную связь) прежде всего в образовании нового химического соединения с инертными концевыми группами, которые блокируют поликонденсацию.

Л и т е р а т у р а

- I. А. Аарна, К. Кийслер, П. Кристьянсон. Труды I всесоюзной конференции по клеям и технологии склеивания, Таллин, 1966, стр. 43.
2. Н. К ä м м е р е r, *Angew. Chem.* 70 (13) 390, (1958).
3. К. Н u l t z s c h, *Kunststoffe* 52 (1) 19, (1962).
4. К. Н u l t z s c h, *Kunststoffe* 53 (3) 166, (1963).
5. Н. К ä м м е р е r, *Kunststoffe* 56 (3) 154, (1966).
6. Н. К ä м м е р е r, G. G r o s, H. S c h w e i k e r t, *Makromol. Chem.* 143, 135, (1971).
7. F. U l l m a n n, K. B r i t t n e r, *Ber.*, 42, 2539, (1909).
8. В. Я. Михкельсон. Труды Таллинского политехнического института, сер. А, № 263, 1968, стр. 59-70.
9. E. L i p p m a a, T. P e h k, J. P a s t, *ENSV TA Toimet., Füüs. Matem.*, 16, 345, 1967.
10. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул, М., 1957.
11. H. S z u m a n s k i, *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1964.
12. H. S z u m a n s k i, *Interpreted Infrared Spectra*, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1967.
13. Х. В. Липпмаа, Т. И. Пехк, К. Р. Кийслер, П. Г. Кристьянсон. См. наст. сб., стр. 93.
14. Х. В. Липпмаа, Т. И. Пехк, К. Р. Кийслер, П. Г. Кристьянсон. См. наст. сб., стр. 109.

H. Lippmaa, K. Kiisler, T. Pehk

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods

I The Influence of Caprolactam on the Polycondensation Reaction of 2,6-Dihydroxymethyl-para-Cresol (DMC)

Summary

On thermal polycondensation (6h at 130 °C) DMC gives a product of very regular molecular structure with dimethylene ether (90%) bridges between the aromatic rings (nine rings per molecule on the average) and with hydroxymethyl end groups. Addition of caprolactam reduces the rate as well as the degree of polycondensation through the formation of inert end groups consisting of caprolactam rings connected to the aromatic rings through methylene bridges.