

УДК 678.632'523'21+547.466.3:543.422.23

Х.В.Липпмаа, Т.И.Пехк, П.Г.Кристъянсон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

С о о б щ е н и е IУ

Определение состава хроматографических фракций  
поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапро-  
лактамом

В предыдущих сообщениях этой серии [I, 2, 3] спектроскопически изучались различные фенолформальдегидные поликонденсаты после экстрагирования их с различными растворителями. Структурный анализ полученных сложных смесей оказался затруднительным без их предварительного фракционирования.

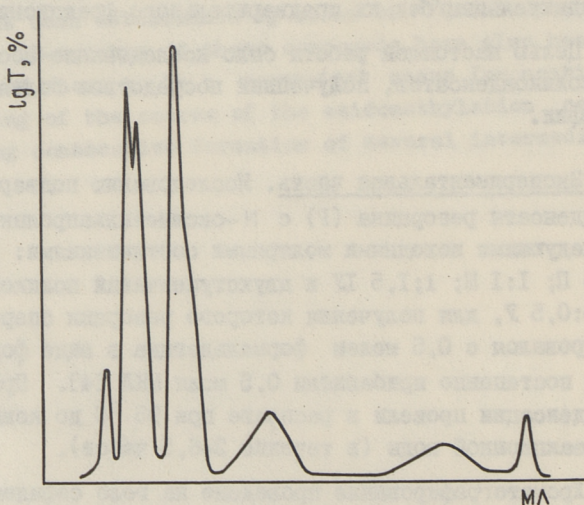
Целью настоящей работы было исследование состава фракций поликонденсатов, полученных посредством гелевой хроматографии.

Экспериментальная часть. Исследованию подвергались поликонденсаты резорцина (Р) с N-оксиметилкапролактамом (МКЛ) со следующими исходными молярными соотношениями: I:0,25 I; I:0,5 II; I:I III; 1;I,5 IV и двухступенчатый поликонденсат: I:0,5:0,5 V, для получения которого резорцин сперва конденсировался с 0,5 молем формальдегида в виде формалина и затем постепенно прибавляли 0,5 моля МКЛ [4]. Процесс поликонденсации провели в расплаве при 95 °C до конца выделения реакционной воды (в течение 2-6,5 часов).

Хроматографирование проведено на геле сефадекс LH-20. в основном по разработанной ранее методике [5, 6, 7]. Набухание геля в этаноле и заполнение колонн проведено по рекомен-

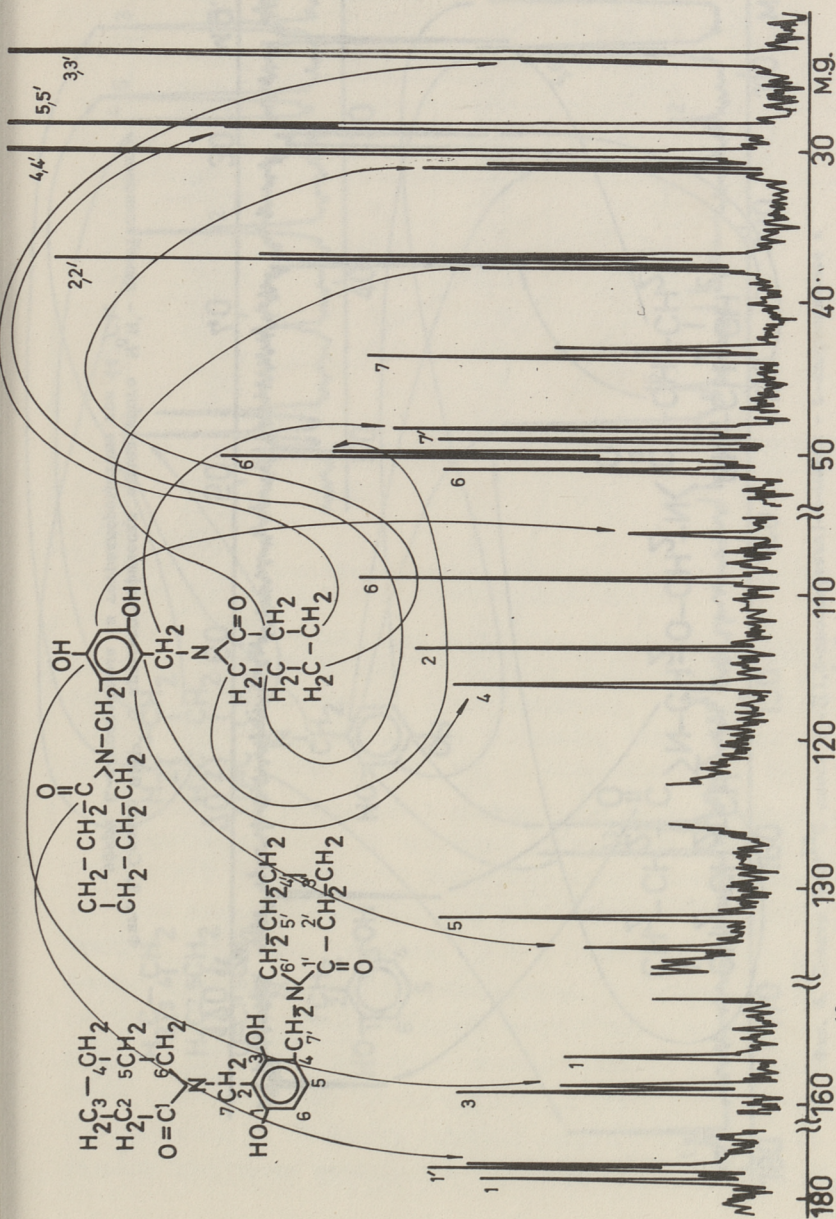
дуемой в [8] технике. Первые фракции вытеснялись этанолом. Более тяжелая часть поликонденсата уже не растворялась в этаноле без присутствия мономерных компонентов исходной смеси и вытеснялась из колонны диметилформамидом (ДМФ). В зависимости от первоначального соотношения реагентов, удалось разделить шесть или семь фракций, которые освобождались от растворителей вакуумированием до постоянного веса над  $P_2O_5$  при комнатной температуре.

Распределение на фракции проводилось измерением концентрации резорцина при  $35500\text{ см}^{-1}$  или карбонильных групп при  $48000\text{ см}^{-1}$  на ультрафиолетовом спектрофотометре Спекорд UV-VIS. Только измерение на характерной частоте карбонильных групп обеспечивает регистрацию всех разделяемых компонентов. ИК-спектры полученных фракций сняты на спектрометре UR-20. ЯМФ-спектры двойного резонанса ядер углерода-13 сняты в пиридиновых растворах фракций на ЯМР-спектрометре Брукер WH-90 с применением Фурье-преобразования и длительного накопления сигнала (до 8 часов в случае труднорастворимых соединений (I4) и (I5) в табл. 3 и 4). Химические сдвиги рассчитаны от ТМС, но измерены от сильных линий пиридина.

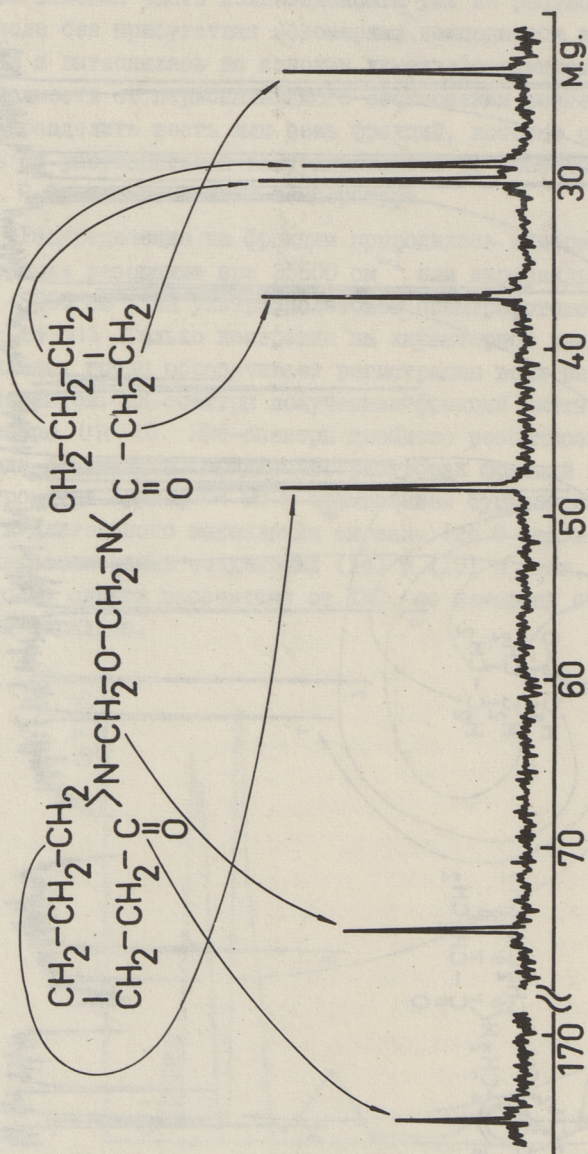


Фиг. 1. Гель-хроматограмма поликонденсата II.



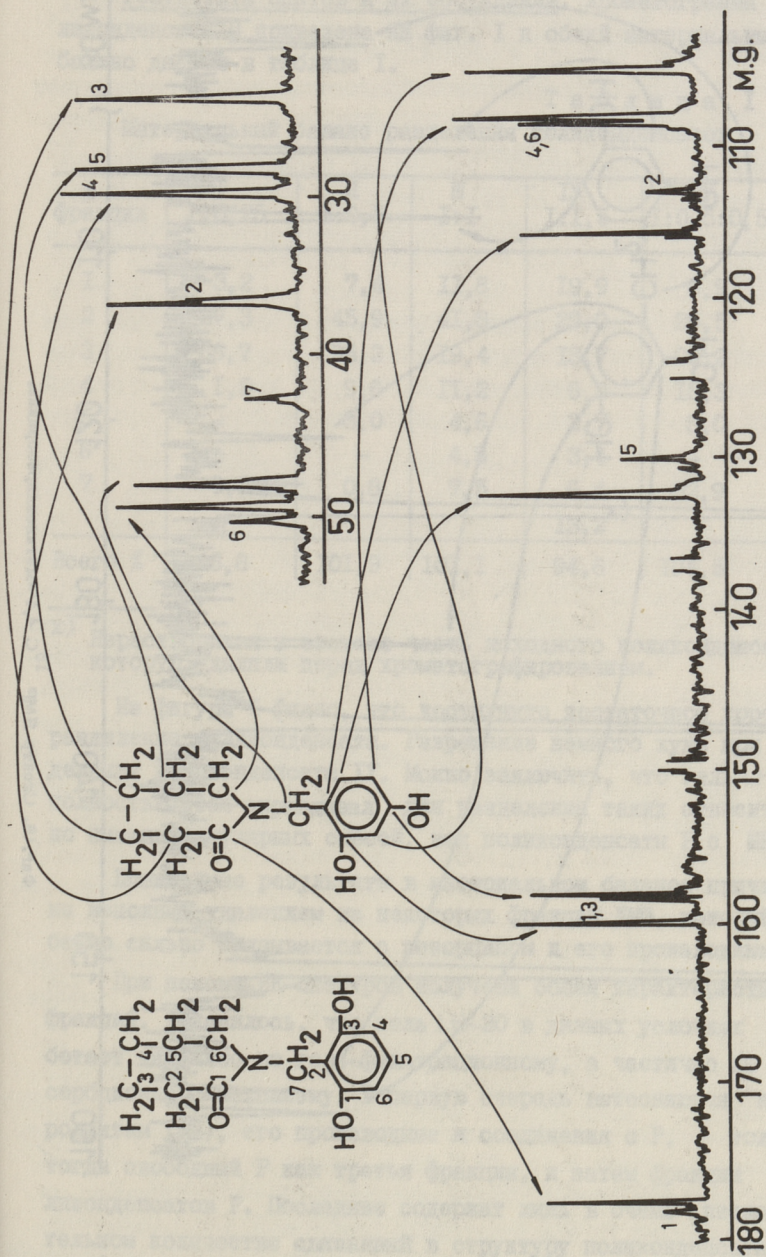


Фиг. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  смеси  $\text{N,N}'$ -[[1,3-диоксифенил]-4,6-диметил]-ди- $\epsilon$ -капролактама и  $\text{N,N}'$ -[[1,3-диоксифенил]-2,4-диметил]-ди- $\epsilon$ -капролактама с примесью капролактама.

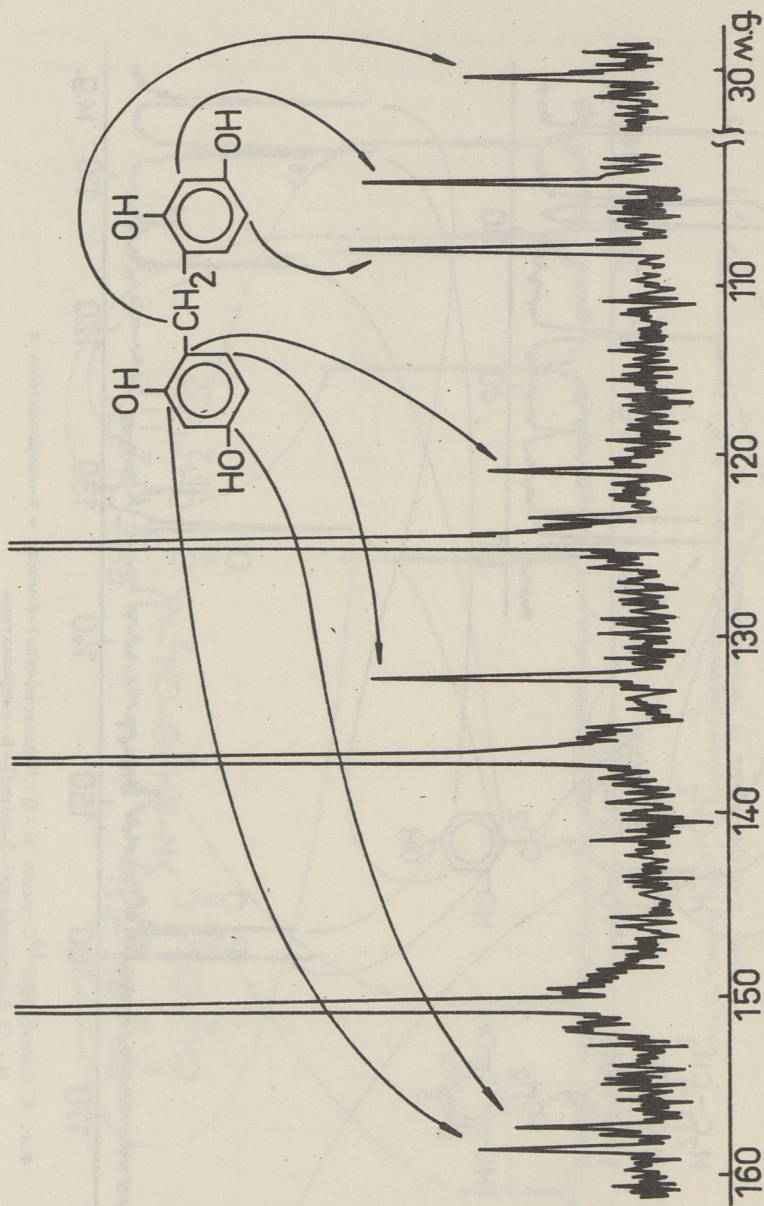


Фиг. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  хроматографически выделенного  $\text{N,N'}$ -диметиленового эфира  $\epsilon$ -капролактама (в тетрагидрометане при  $44^\circ\text{C}$ ).





Фиг. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  смеси  $\text{N}-[(1,3\text{-диоксифенил})\text{-}4\text{-метил-}\epsilon\text{-капролактама}]$  и  $\text{N}-[(1,3\text{-диоксифенил})\text{-}2\text{-метил-}\epsilon\text{-капролактама}]$ .



Фиг. 15. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  4,4'-Метиленирезорпина.



Результаты опытов и их обсуждение. Хроматограмма поликонденсата II приведена на фиг. I и общий материальный баланс дается в таблице I.

Т а б л и ц а I  
Материальный баланс разделения поликонденсатов

№ фракции	I I:0,25	II I:0,5	III I:I	IV I:I,5	V I:0,5:0,5
I	3,2	7,4	11,8	19,9	6,9
2	27,3	45,9	41,8	29,0	26,5
3	66,7	35,2	19,4	13,7	20,2
4	1,5	9,6	11,2	6,3	15,3
5	—	3,0	4,6	2,7	3,0
6	—	—	4,8	3,4	—
7	0,1	0,8	7,5	6,4 13,2 <sup>x)</sup>	32,9
Всего %	98,8	101,9	101,1	94,6	104,5

x) Нерастворимая в этаноле часть исходного поликонденсата, которую удаляли перед хроматографированием.

Из фигуры I видно, что достигнуто достаточно хорошее разделение поликонденсата. Разрешение немного хуже при разделении поликонденсата IV. Можно заключить, что гель ЛН-20 полностью себя оправдывал для разделения таких относительно низкомолекулярных смесей, как поликонденсаты Р с МКЛ.

Повышенные результаты в материальном балансе причинены неполным удалением из некоторых фракций ДМФ, который особенно сильно связывается с резорцином и его производными.

При помощи ИК-спектров получена общая характеристика фракций. Выяснилось, что гель ЛН-20 в данных условиях работает частично по гель-фильтрационному, а частично по адсорбционному механизму. В первую очередь вытесняются капролактамы (КЛ), его производные и соединения с Р, только тогда свободный Р как третья фракция, и затем фракции поликонденсатов Р. Последние содержат лишь в очень незначительном количестве связанный в структуру поликонденсата КЛ.

Практически весь КЛ концентрируется в низкомолекулярных фракциях промежуточных продуктов реакции МКЛ с Р.

Параллельные фракции из различных поликонденсатов от I до У не идентичны, особенно колеблется состав первых фракций. Относительное содержание различных компонентов смолы зависит как от первоначального молярного соотношения реагентов, так и от длительности проведения процесса поликонденсации.

Хотя с хроматографированием не всегда удалось разделить поликонденсаты на индивидуальные соединения, полученные узкие фракции дают возможность провести их полный структурный анализ при помощи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

I. По ЯМР-спектрам углерода- $^{13}\text{C}$  доказано, что в первых фракциях проанализированных поликонденсатов, в зависимости от молярного соотношения реагентов и времени процесса поликонденсации, присутствуют КЛ, МКЛ, N,N'-метилендикапролактамы (МККЛ), N,N'-диметиленовый эфир капролактама и продукты присоединения двух молекул МКЛ к одной молекуле Р: N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактамы и N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактамы. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  двух последних соединений с примесью КЛ (необозначенные линии) приведен на фигуре 2. В таблицах 3 и 4 приведены их химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  под номерами (I5) и (I6). Идентификация изомеров оказалась возможной после их неполного разделения экстракцией. В чистом виде удается получить нерастворимый в ацетоне симметричный 4,6-изомер.

Для идентификации эфира МКЛ провели контрольный опыт. Чистый МКЛ нагревали под обратным холодильником в течение 75 часов при 95 °С и дополнительно 60 часов при 120 °С. МКЛ оказался весьма устойчивым соединением в нейтральной среде и при температуре 95 °С. В течение первой стадии опыта большинство (3/4) исходного МКЛ осталось неразложившимся. Смесь содержит около 25 % КЛ, и несколько пиков в области от 74,7 м.д. до 96,9 м.д. в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  указывают на образование из МКЛ некоторого количества параформа. Изучаемого эфира образовалось приблизительно 15 %. При 120 °С



наряду с МКЛ (20 %), КЛ (25 %) и ничтожным количеством МДКЛ эфир присутствует в реакционной смеси уже в большом количестве (45 %). В этих условиях в спектре реакционной смеси появляются также линии (малой интенсивности)  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, что указывает на раскрытие кольца КЛ. В ИК-спектре смеси также появляется соответствующая полоса карбоксильной группы при  $1720-1730\text{ см}^{-1}$ .

Реакционную смесь хроматографировали на LN-20 в этаноле, УФ-детектирование произвели в области частот  $49000-47000\text{ см}^{-1}$ . Удалось выделить чистый N,N'-диметиленовый эфир капролактама, спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  которого приведен на фиг. 3 и химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  в таблицах 3 и 4 под номером (8). ИК-полосы эфира (8): 460, (500) 535, 570, (700) 720 (740), 820, 847, 890, 945, 978 (с.), 1049 (с.), 1090 (с.), 1110, 1163, 1200 (с.), (1225), 1247, 1268, 1300, 1330, 1360, 1382 (1410) 1430 (с.), 1450 (с.) (1460), 1490 (с.), 1660 (с.), 2865 (с.), 2940 (с.)  $\text{см}^{-1}$ . Полученные данные показывают, что КЛ и его производные при хроматографировании частично вытесняются до появления их соединений с Р. Поэтому УФ-детектирование фракций поликонденсатов необходимо начинать при  $49000\text{ см}^{-1}$  и только после появления Р возможно измерение при  $35500\text{ см}^{-1}$ .

Содержание эфира (8) в поликонденсатах зависит, видимо, не только от первоначального количества МКЛ, хотя его максимальное содержание наблюдается при соотношении  $\text{Р:МКЛ} = 1:1,5$ . Важно также то обстоятельство, что с увеличением количества МКЛ увеличивается также время конденсации из-за более медленного достижения равновесия и присутствующий в смеси МКЛ успеет превращаться в эфир (8). Кислая среда (резорцин) способствует этой реакции. В сильнокислой среде из МКЛ образуется в основном МДКЛ, но в малом количестве образуется МДКЛ также в нейтральной среде. По-видимому, наряду с МКЛ и МДКЛ [9, 10], N,N'-диметиленовый эфир капролактама также является активным промежуточным продуктом в реакциях поликонденсации резорцина с формалином в присутствии КЛ или с МКЛ.

2. Вторая фракция всегда практически чистая смесь двух изомерных продуктов присоединения МКЛ к Р: N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]- $\epsilon$ -капролактама и N-[(1,3-диоксифенил)-2-ме-



тил]-ε-капролакта́м (см. фиг. 4 и соединения (I3) и (I4) в табл. 3, 4). Взаимное соотношение 4- и 2-изомеров во всех поликонденсатах приблизительно одинаковое и составляет 4:1. Изомеры могут быть разделены экстракцией ацетоном [II]. Изомерам сняты ИК-спектры в парафиновом масле. ИК-полосы 4-изомера (I3): 454 (сл.), 463 (сл.), 485 (ср.), 567 (ср.), 582 (сл.), 630 (ср.), 663 (сл.), 690 (сл.), (720), 740 (сл.), 750 (сл.), 786 (с.), 812 (сл.), 823 (сл.), 850 (ср.), 883 (сл.), 935 (сл.), 963 (сл.), 983 (с.), 1050 (сл.), 1092 (ср.), 1116 (с.), 1155 (о.с.), 1197 (с.), 1205 (с.), 1268 (ср.), 1300 (с.), (1360), 1400 (ср.), 1440 (пл.), 1460 (с.), (1480), 1495 (пл.), 1507 (пл.), 1520 (с.), 1590 (с.), 1618 (с.), 1640 (с., пл.), (2880, 2940), 3050 (пл.), 3150 (с., ш.), 3240 (пл.)  $\text{см}^{-1}$ . ИК-полосы 2-изомера (I4): 425 (сл.), 490 (сл.), 505 (пл.), 510 (с.), 525 (сл.), 554 (сл.), 580 (сл.), 602 (ср.), 690 (ср.), 723 (с.), 792 (с.), 820 (сл.), 840 (ср.), 860 (сл.), 875 (сл.), 913 (сл.), 955 (сл.), 970 (сл.), 985 (с.), 1023 (с.), 1068 (о.с.), 1095 (пл.), 1100 (ср.), 1145 (с.), 1180 (ср.), 1228 (ср.), 1273 (ср.), 1300 (с., пл.), 1310 (с., пл.), 1325 (о.с.), 1355 (ср.), (1370), 1460 (пл.), (1470, 1480), 1510 (ср.), 1608 (с. ш.), 1630 (с., пл.), (2800-2980), 3100-3200 (с., ш.), 3538  $\text{см}^{-1}$  (сл., узкий).

3. Третья фракция состоит в основном из резорцина, который, в зависимости от поликонденсата, содержит примеси соседних фракций в количестве от 10 до 30 %. Количества примесей определены по ИК-спектрам, используя оптические плотности полос при 968  $\text{см}^{-1}$  и 983  $\text{см}^{-1}$  для свободного и прореагировавшего резорцина соответственно. Количество примесей в резорциновой фракции возрастает с увеличением количества МКЛ в исходной смеси, достигая 30 % в IV. По спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ , 60 % из примесей принадлежит ко второй фракции и 40 % к поликонденсатам резорцина из следующей фракции.

4. Четвертая фракция состоит в основном уже из поликонденсатов резорцина, продуктов трансоксиметилирования типа тетраоксидифенилметана. ИК-спектры этих фракций показывают плавные изменения от конденсата I до IV, V занимает промежуточное положение между III и IV. Постепенно повышаются также молекулярные массы этих фракций, что указывает на присутствие более высокомолекулярных конденсатов в этой фрак-



ции при увеличении количества исходного МКЛ. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  этой фракции поликонденсата I наблюдается практически чистый 4,4'-метилendirезорцин или 2,2',4,4'-тетраоксидифенилметан (см. фиг. 5 и соединение (2) в табл. 3 и 4). 4,4'-Метилendirезорцин является основным полностью резорциновым соединением в поликонденсате I. Присутствие этого соединения как первого идентифицированного компонента в поликонденсатах резорцина с формальдегидом, синтезированных некаталитически, а также в случае основного катализа, наблюдали в ИК-, ПМР- и масс-спектрах соответствующих поликонденсатов также в [12]. При увеличении в реакционной смеси количества МКЛ появляется в этой фракции конденсата II также соответствующий 2,4'-изомер, но лишь  $\leq 10\%$  от всей фракции (см. соедин. (3) в табл. 3 и 4). Соответствующая фракция поликонденсата IV содержит кроме соединений (2) и (3) также соединение (I7) из двух молекул Р и одной молекулы МКЛ, в котором один резорцин является 2,4-замещенным. Соединению (I7) принадлежит около 1/3 от фракции. Эти изменения от поликонденсата I до IV наглядно показывают влияние увеличения количества МКЛ на структуру хроматографических фракций и всего поликонденсата.

5. Следующие (пятая и шестая) фракции вытеснялись медленно и давали широкие и плоские пики на хроматограмме. После этих фракций посредством ДМФ вытеснялась наиболее тяжелая часть поликонденсата. Доля этой фракции заметно увеличилась с увеличением исходного количества МКЛ. ИК-спектры фракций ДМФ сходны со спектрами пятой и шестой фракции, что указывает на повышение молекулярной массы, но не показывают заметных различий в химической структуре. Свойства пятой фракции опять плавно изменяются от поликонденсата I до IV. По спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  пятая фракция поликонденсатов II и III состоит в основном из 4,4'-замещенных резорциновых колец, 2,4'-замещение ничтожное во II и в III, в качестве представителя 2-замещенного Р наблюдается соединение (I7) в количестве  $< 1/5$  от фракции. Соединение (I7) представляет также связанный КЛ в этой фракции. Основным компонентом пятой и шестой фракции является поликонденсат, состоящий из трех молекул Р: 4,4', 6',4"-диметилентрирезорцин (см. соединение (4) в табл. 3 и 4). Длина цепи поликонденсата Р определяет-



ся отношением интенсивностей линий, например, углеродных атомов I и 3 в одно- и двухзамещенных ароматических кольцах в случае регулярного поликонденсата. В ДМФ-фракциях поликонденсатов Ш и У являются основными компонентами цепи из четырех и пяти молекул Р (см. соединения (5) и (6) в табл. 3 и 4) соответственно. Так как 1/5 часть от последней фракции принадлежит 2-замещенным кольцам Р, можно предполагать, что "пентамер" не полностью симметричен, но содержит в цепи в среднем одно 2,4-замещенное кольцо Р. КЛ в этих более высокомолекулярных поликонденсатах появляется только в следах и не имеет существенного значения.

При сравнении поликонденсатов от I до IV с двухступенчатым поликонденсатом У можно заключить, что различия в условиях синтеза не отражаются на химической структуре отдельных компонентов этих поликонденсатов. Различия отражаются на материальном балансе хроматографирования. Из табл. I видно, что в течение процесса поликонденсации Р с формальным образовалось большое количество более тяжелого конденсата. Несмотря на то, в течение последующей конденсации уже полученного конденсата с МКЛ образовались на базе еще не прореагировавшего Р все характерные для первых хроматографических фракций соединения с МКЛ.

В качестве примера приводится количественное распределение Р и МКЛ в различных соединениях, присутствующих в поликонденсате II, за исключением последней труднорастворимой фракции (0,8 % из всей навески). Распределение циклов найдено из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  с относительной ошибкой до  $\pm 10\%$ .

В этом поликонденсате наблюдается максимальное содержание промежуточных продуктов реакций Р с МКЛ. Около 90 % из первоначального МКЛ включено в реакционноспособные промежуточные соединения, которые в ходе отверждения и старения могут, постепенно разлагаясь, давать метиленовые соединяющие группы для дальнейшего структурирования низкомолекулярной смолы и тем влиять на физико-механические свойства поликонденсатов при употреблении их в составе склеивающих композиций. При увеличении количества исходного МКЛ постепенно увеличивается доля непрореагировавшего МКЛ и свободного КЛ. Последний может присутствовать в качестве пластификатора, но не является активным компонентом в поликонденсате.



Т а б л и ц а 2

Распределение резорцина и N-оксиметилкапролактама  
в поликонденсате II с молярным соотношением

P:MKЛ = 1:0,5


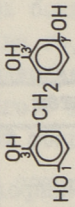
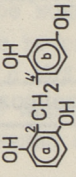
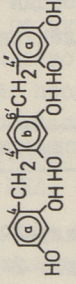
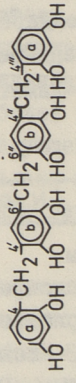
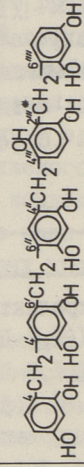
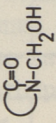
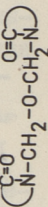
Резорцин		
№	Соединение	%
1	Резорцин	52
2	N-[(1,3-Диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактam	21
3	N-[(1,3-Диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактam	5
4	N,N'-[(1,3-Диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε- -капролактam	1
5	N,N'-[(1,3-Диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε- -капролактam	3
6	4,4'-Метилендирезорцин	11
7	2,4'-Метилендирезорцин	1
8	4,4',6',4"-Диметилентрирезорцин	6
		100
N-оксиметилкапролактam		
1	Капролактam	10
2	N-[(1,3-Диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактam	50
3	N-[(1,3-Диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактam	12
4	N,N'-[(1,3-Диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε- -капролактam	6
5	N,N'-[(1,3-Диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε- -капролактam	14
6	N,N'-Диметиленовый эфир ε-капролактама	5
7	В тяжелых фракциях смолы	3
		100

### В ы в о д ы

I. Методами  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии проанализи-  
рованы гель-хроматографические фракции пяти поликонденсат-  
тов резорцина с N-оксиметилкапролактамом.

Таблица 3

Характеристика компонентов в поликонденсатах резорцина с N-оксиметилпропатам

№	Соединение		Характерные (аналитические) линии I <sub>33</sub> в м.д. и отношения интенсивностей
	Наименование	Формула	
I	2		4
I	Резорцин		I <sub>59,8</sub> , I <sub>30,3</sub>
2	4,4'-Метилendirезорцин		$\frac{I_{104}}{I_{108}} = I$
3	2,4'-Метилendirезорцин		I <sub>27,3</sub> ; 23,I
4	4,4',6',4''-Диметилентрирезорцин		$\frac{I_{155}}{I_{157} \cdot I_{158}} = \frac{I_{133}}{I_{131}} = I/2$
5	4,4',6',6'',4'''-Триметилентетрарезорцин		$\frac{I_{155}}{I_{156} \cdot I_{158}} = I; \frac{I_{133}}{I_{131}} = I$
6	4,4',6',6'',4'',6'''-Тетраметилпента-резорцин		$\frac{I_{133}}{I_{131}} = I$
7	N-Оксиметилпропатам		7I,0
8	N,N'-Диметиленовый эфир капролактама		75,7



I	2	3	4
9	N,N'-Диметилдикапролактам	$\begin{array}{c} \text{C=O} \quad \text{O=C} \\   \quad \quad   \\ \text{N-CH}_2\text{-N} \end{array}$	57,6
10	ε-Капролактам	$\begin{array}{c} \text{C=O} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	178,6, 42,2
II	Параформ <sup>a)</sup>	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	87,0, 79,2, 74,4
12	ε-Аминокапроновая кислота б)	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)OH}$	25,0, 26,6, 34,7
13	N - [(1,3-диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактам	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O=C} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2\text{-N} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(OH)} \end{array}$	114,8, 47,9
14	N - [(1,3-диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактам	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(OH)} \end{array}$	112,1, 42,4
15	N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактам	$\begin{array}{c} \text{C=O} \quad \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{O=C} \\   \quad \quad   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{(OH)}_2\text{-CH}_2\text{-N} \end{array}$	105,1, 37,0
16	N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактам	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O=C} \\   \quad \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(OH)}_2\text{-CH}_2\text{-N} \end{array}$	113,0; 43,0, 48,5
17	N - [(1,3,1',3'-тетраоксифенил)-2,4'-метил]-ε-капролактам	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{(OH)}_4\text{-CH}_2\text{-N} \end{array}$	$\frac{I_{21}}{I_{28}} = I$ 128: 148

а) Образуется при термическом разложении МЛ при 95 °C

б) Образуется при термическом разложении МЛ при 120 °C

Таблица 4

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  компонентов в поликонденсатах резорцина с  
N-оксиметилкапролактоном

№ из табл. 3	Ароматические углероды						Углероды цикла КЛ ( $\text{C}_1$ — углерод карбонил)						Соедини- тельный — $\text{CH}_2$ —
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	
1	159,8	103,7	159,8	107,2	130,3	107,2							
2	156,9	103,5	158,1	119,8	131,6	107,6							29,6
3 а	156,9	115,6	156,9	107,2	127,3	107,2							
б	156,9	103,5	158,1	119,8	131,6	107,6							23,1
4 а	156,7	103,5	157,7	107,2	131,3	119,9							
б	154,9	103,5	154,9	119,7	133,1	119,7							29,7
5 а	155,8	103,6	157,8	120	130,9	107,4							
б	154,5	103,6	154,5	120	132,8	120							29,3
6	155,8	103,6	157,8	120	130,9	107,4							29,4
			156,5		132,8								27,6
	154,5		154,5										22,7 <sup>x</sup> )
7							175,6	37,3	23,6	29,8	29,3	48,0	71,0
8							175,8	37,4	23,7	30,0	29,2	48,6	75,7
9							176,4	37,0	23,6	29,7	28,7	48,1	57,6
10							178,6	36,7	23,4	30,4	29,9	42,2	
12							176,0	34,7	25,0	26,6	26,9	43,5	
13	157,4	104,3	159,3	114,8	131,6	107,3	177,3	36,3	23,0	29,0	27,6	49,4	47,9
14	157,7	112,1	157,7	107,7	129,4	107,7	178,0	36,1	23,0	29,0	27,6	50,3	42,4
15	158,0	105,1	158,0	115,5	133,5	115,5	177,2	37,0	23,6	30,6	28,0	49,4	47,8
16 а	156,2	113,0	158,6	115,5	131,4	108,3	178,2	36,6	23,3	29,6	27,9	50,5	43,0
б							177,4	36,6	23,3	29,6	27,9	49,7	48,5
17 а	154,8	116,5	156,0	115,5	128,8	107,7	177,4	36,6	23,3	29,6	27,9	49,6	21,2 <sup>x</sup> )
б	157,0	103,8	158,0	119,8	132,9	107,4							48,3



2. Гель Sephadex LH-20 дает хорошие возможности для фракционирования таких относительно низкомолекулярных смесей, как поликонденсаты резорцина с N-оксиметилкапролактамом.

3. Посредством ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  в хроматографических фракциях определены следующие компоненты: резорцин, N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактамы, N-[(1,3-диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактамы, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактамы, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактамы, 4,4'-метилendirезорцин, 2,4'-метилendirезорцин, поликонденсаты из трех, четырех и пяти молекул резорцина и поликонденсаты с содержанием химически связанного ε-капролактама, ε-капролактамы, N-оксиметилкапролактамы, N,N'-метилendirкапролактамы и N,N'-диметиленовый эфир ε-капролактама.

4. Структура N-[(1,3-диоксифенил)-4-метил]-ε-капролактама, N-[(1,3-диоксифенил)-2-метил]-ε-капролактама, N,N'-диметиленового эфира ε-капролактама, N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама и N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама установлены полностью интерпретированными спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

5. Максимальное содержание в готовой смоле активных промежуточных соединений резорцина с N-оксиметилкапролактамом наблюдается при их молярном соотношении 1:0,5.

6. В процессе термического отверждения и старения постепенно разлагающиеся активные промежуточные соединения могут посредством реакции трансоксиметилирования существенно влиять на физико-механические свойства поликонденсатов.

7. Одновременно с поликонденсацией резорцина и возникновением промежуточных соединений резорцина с N-оксиметилкапролактамом наблюдается также автоконденсация последнего с образованием N,N'-метилendirкапролактама и N,N'-диметиленового эфира капролактама.

## Л и т е р а т у р а

И. Липпмаа Х.В., Кийслер К.Р., Пехк Т.И., "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с.81.

2. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 93.

3. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 109.

4. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О., См. наст. сб., с. 53.

5. Науб Н., Кӓммергер Н. J. Chromatogr., 1963, 11, 487.

6. Тедер Ю.Т., Липпмаа Х.В., Капс Т.К., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 69.

7. Кристьянсон П.Г., Раудсепп Х.Э., Капс Т.К., Тедер Ю.Т., Липпмаа Х.В. Республиканская науч. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе". Таллин, 1974, с. 33.

8. Sephadex. Gel Filtration in Theory and Practice. Pharmacia Fine Chemicals AB, Sweden, 1975.

9. P r o s h a z k a, J. Chem. Listy, 1943, 37, 208.

10. Токура Н., Ода Р. Bull. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, Chem. Ed., 1947, 24, 14.

11. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 61.

12. Катано Shigeaki, Hirose Yoshiyuki, Nakatsuka Tomoichiro. Mokuzai gakkaishi. J. Jap. Wood Res. Soc., 1974, 20(3), 133-137. Цит. РЖ хим. 1974, 19(II), 19C240.



Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods IV

Analysis and Structure Determination of Chromatographic Fractions of Polycondensates of Resorcinol with N-Hydroxymethylcaprolactam

Summary

Five polycondensates with various mole ratios of resorcinol to N-hydroxymethylcaprolactam (1:0.25 to 1:1.5) were fractionated on Sephadex LH-20 gel columns with ethanol and DMF as eluents. The fractions were analyzed by means of IR- and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The following compounds were found to be present in these fractions: resorcinol, N-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4-methyl]- $\epsilon$ -caprolactam, N-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2-methyl]- $\delta$ -caprolactam, N,N'-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4,6-dimethyl]-di- $\epsilon$ -caprolactam, N,N'-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4-dimethyl]-di- $\epsilon$ -caprolactam, 4,4'-methylenediresorcinol, 2,4'-methylenediresorcinol, 4,4',6',4"-dimethylenetetreresorcinol, 4,4',6',6'',4'',4'''-trimethylenetetraresorcinol, unsymmetrical tetramethylenepentaresorcinol,  $\epsilon$ -caprolactam, N-hydroxymethylcaprolactam, N,N'-methylenedicaprolactam, N,N'-oxydimethylenedicaprolactam and N-[(1,3,1',3'-tetrahydroxydiphenylmethyl-2,4')-4-methyl]- $\epsilon$ -caprolactam.