

УДК 678.632'523'21+547.466.3:543.422.23

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение У1

Гелевая хроматография поликонденсатов
5-метилрезорцина

В настоящей работе был исследован процесс поликонденсации формальдегида с 5-метилрезорцином (МР), который является основным компонентом водорастворимых сланцевых двухатомных фенолов, широко применяемых для получения фенолформальдегидных kleевых смол. При этом для уменьшения скорости реакции применяются модифицирующие прибавки, в частности капролактам (КЛ).

Адгезионные свойства kleевых смол тесно связаны с химической структурой и со степенью поликонденсации смолы. Для установления зависимости технически важной степени поликонденсации от скорости реакции в присутствии модифицирующих прибавок синтезирован ряд поликонденсатов 5-метилрезорцина, которые подвергались хроматографическому разделению, так как прямой спектроскопический анализ с полным определением состава и структуры сложных смесей продуктов поликонденсации невозможен. Степень поликонденсации была определена прямым определением структуры всех основных компонентов с помощью спектроскопического анализа хроматографических фракций. Таким образом удалось избежать различных, не всегда хорошо обоснованных приближений при определении степени поликонденсации.

Для разделения образующихся соединений применялось фракционирование на геле сефадекс LH-20 с последующим

анализом полученных фракций методами ЯМР спектроскопии углерода-13 и ИК-спектроскопии. В последние годы широко применяют гелевую хроматографию для исследования молекулярно-массового распределения высокомолекулярных полимеров, а также более низкомолекулярных продуктов поликонденсации. Широкое применение нашли производственные хроматографы, в которых применяют твердые гели (на базе полистирола и др.), обычно под давлением. Аналитическая ценность полученных хроматограмм в значительной степени определяется доступностью модельных веществ. В preparативной хроматографии часто применяют мягкие полидекстранные гели в стеклянных колонках довольно больших размеров. Для исследования фенолформальдегидных поликонденсатов нашли применение оба типа геля. Различные резольные смолы хроматографировались на полистироловом геле [1-4] и на "Меркогеле" (из винилацетата и дивинилового эфира бутандиола-1,4) [5] с определением молекулярно-массового распределения и содержания свободного фенола. Элюентом служил тетрагидрофуран. В работе [5] хроматографирование провели на стеклянной колонке с размерами 200x1,45 см со скоростью элюирования 17 мл в час. Новолачные смолы исследовались в [3, 6] и силицированная новолачная из смола пара-третичного бутилфенола в [7], в котором хроматографические данные сопоставлены с результатами ПМР-спектр скопического анализа. Силицирование улучшило хроматографическое разделение, но все же наблюдалось сильное перекрывание пиков три- и димерных фракций смолы.

Хотя полидекстранные гели типа сефадекс нашли наибольшее употребление в биохимии при разделении высокомолекулярных соединений, сефадекс LH-20 с большим успехом используется и для препаративного хроматографирования низкомолекулярных органических соединений. Для разделения полициклических ароматических соединений в 2-пропаноле [8] и для фракционирования смесей линейных и циклических алканов одинакового молекулярного веса применялись стеклянные колонки с размером 200x1,5 см и со скоростью элюирования (ацетон:хлороформ = 1:1) 40 мл в час [9]. При анализе смеси полимерных жирных кислот и их сложных эфиров и спиртов на сефадексе LH-20 была использована ко-

лонка с размерами 230x2 см со скоростью элюирования диметилформамидом (ДМФ) 20 мл в час. Полученные фракции анализировались с помощью ИК-спектроскопии [10]. Новолачная смола была фракционирована в этиловом спирте на колонке с размерами 120x2,6 см со скоростью элюирования 20 мл в час. Хорошо разделенные фракции идентифицировали при помощи модельных веществ и по ИК-спектрам [11]. Та же методика применялась нами для фракционирования резорциновых и 5-метилрезорциновых поликонденсатов с N-оксиметилкапролактамом [12, 13, 14].

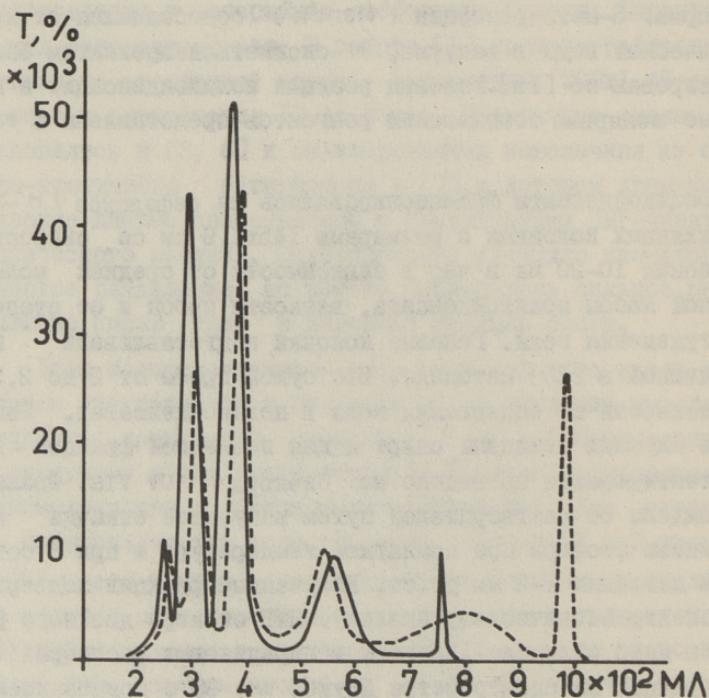
Экспериментальная часть. Из 5-метилрезорцина (МР) синтезировали 5 поликонденсатов (3-7) с формальдегидом и с N-оксиметилкапролактамом в различных условиях. Поликонденсация проведена либо в расплаве, либо в водном растворе с применением 37-процентного формалина, приготовленного из параформа. 5-Метилрезорцин ("Мерск") освобождался от кристаллической воды в вакууме, N-оксиметилкапролактам был синтезирован по [15]. Условия реакции поликонденсации и начальные молярные соотношения реагентов представлены в таблице.

Поликонденсаты фракционировались на сефадексе LH-20 в стеклянных колонках с размерами 145x1,9 см со скоростью вытеснения 10-20 мл в час в зависимости от средней молекулярной массы поликонденсата, вязкости пробы и от степени загрязнения геля. Гелевые колонки подготавливали по приведенной в [16] методике. Вес сухой пробы от 2 до 2,5 г, в зависимости от содержания воды в поликонденсатах. Элюентами служили этиловый спирт и для последней фракции - ДМФ. УФ-детектирование проведено на Спекорд UV VIS. Фракции освобождены от растворителей путем вакуумной откачки над пятиокисью фосфора при комнатной температуре и при остаточном давлении 1-2 мм рт.ст. Полученные фракции подвергались спектроскопическому анализу. ЯМР спектры двойного резонанса ядер углерода-13 сняты в пиридиновых растворах (10-30%) фракций на спектрометре Брукер WН-90 с применением Фурье-преобразования и длительного накопления сигнала. Химические сдвиги (δ) рассчитаны от ТМС, но измерены от сильных линий пиридина. ИК-спектры чистых фракций, взвесей

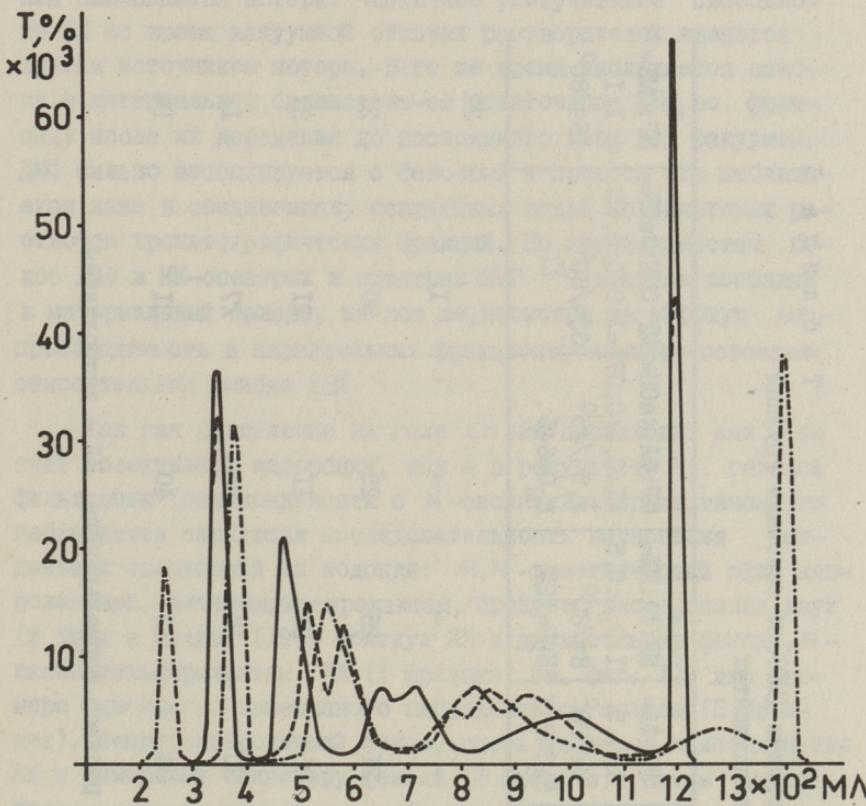
в парафиновом масле или пленок из этилового спирта сняты на спектрометре UR-20.

Обсуждение результатов. Гелевые хроматограммы поликонденсатов I и 2 из [I4] и 3-5 приведены на фигурах I и 2. Распределение исходного 5-метилрезорцина по основным группам соединений в изучаемых поликонденсатах, найденное по спектрам ЯМР ^{13}C , представлено в таблице.

Основой эффективного разделения на ЛН-20 полярных соединений с близкими молекулярными массами является их селективная адсорбция на геле через образование водородных связей в зависимости от полярности элемента [I3, I7]. В настоящей работе применялись последовательно два элемента — этиловый спирт и ДМФ. Вытеснение спиртом значительно замедляется, начиная с олигомеров из трех молекул фенола.



Фиг. 1. Гелевые хроматограммы поликонденсатов:
1 — ——, 2 — - - - .



Фиг. 2. Гелевые хроматограммы поликонденсатов:
 3 — — , 4 - - - - , 5 - - - .

Соответствующие пики в хроматограммах очень широкие. Из-за большого гидродинамического объема автоассоциатов тетрамеров и из-за сильной ассоциации с гелем тетрамеры вытесняются еще медленнее, и большинство из этих олигомеров вытесняются с более полярным ДМФ, который уже не разделяет высших олигомеров на отдельные фракции. При хроматографировании наблюдается постепенное загрязнение геля за счет более высокомолекулярных компонентов исследуемых смол. В случае стиролового геля удалось улучшить вытеснение различных полимерных ассоциированных молекул с прибавлением электролита к элюенту ДМФ для уменьшения ассоциации (0,05 моля бромида лития в ДМФ) [18]. В наших опытах прибавление бромида лития к ДМФ не давало положительного эффекта, и в материальных балансах хроматографирова-

Т а б л и ц а I

Распределение содержания 5-метилрезорцина (МР) по основным группам соединений в поликонденсатах

Тип соединения	I MP:OMK= =I:0,5 8ч/80°	2 MP:OMK= = I:I 8ч/80°	3 MP:FA= I:0,5 8ч/80°	4 MP:FA:КЛ= I:0,5:0,5 8ч/80°	5 MP:FA:NаОН= I:0,5:0,07 2,5ч/45°	6 MP:OMK:NаОН= I:0,5:0,05 33ч/80°	7 MP:OMK= I:I 16ч/80°
I:I соединение MP с OMK	24	17	-	-	-	-	22
соответствующее							I
I:2 соединение	2	1	-	-	-	-	I
Непрореагировавший MP	59	30	21	26	25	30	21
Соединения из двух молекул MP	13	24	25	22	II	21	31
Соединения из трех молекул MP	2	14	20	19	24	II	II
Соединения из четырех и более молекул MP	-	14	34	33	40	31	14

OMK - N-оксиметилкапролактам, FA - водный раствор формальдегида, КЛ - капролактам

ния наблюдаются потери. Частичное улетучивание свободного КЛ во время вакуумной откачки растворителей является другим источником потерь. В то же время наблюдается ошибка в материальном балансе из-за остаточного ДМФ во фракциях после их доведения до постоянного веса под фракционированием. ДМФ сильно ассоциируется с фенолами и примесь его наблюдается даже в соединениях, осажденных водой из спиртовых растворов хроматографических фракций. По интенсивностям полос ДМФ в ИК-спектрах и спектрах ЯМР ^{13}C введены поправки в материальный баланс, но все же, несмотря на хорошую воспроизводимость в параллельных фракционированиях, остается относительная ошибка $\pm 3\%$.

Так как разделение на геле LH-20 происходит как за счет селективной адсорбции, так и в результате гелевой фильтрации (поликонденсаты с N-оксиметилкапролактамом), то наблюдается следующая последовательность вытеснения отдельных соединений из колонки: N,N'-диметиленовый эфир капролактама, метилендикупролактам, продукт присоединения двух (и трех в следах [19]) молекул КЛ к двухатомному фенолу, N-оксиметилкапролактам, КЛ (I фракция, см. фиг. I), два изомера однократно замещенного капролактамом фенола (II фракция), непрореагировавший фенол, смесь изомеров присоединения КЛ к димерному олигомеру фенола (III фракция). Затем вытесняются олигомеры двухатомного фенола с формальдегидом в порядке возрастающего молекулярного веса (IV-VII фракции). При этом 2-замещенные изомеры всегда вытесняются раньше соответствующих 4-(или 6-)замещенных изомеров. Поликонденсаты не разделяются на индивидуальные соединения, а почти все фракции состоят из нескольких компонентов. Однако разрешение окажется достаточным для проведения структурного анализа полученных узких фракций при помощи спектров ЯМР ^{13}C [13, 14]. Для выделения отдельных соединений из хроматографических фракций в некоторых случаях использовалась селективная экстракция или осаждение водой из спиртовых растворов.

Приведенное в таблице распределение 5-метилрезорцина (MP) на различные типы соединений в поликонденсатах выражает степень поликонденсации MP в различных условиях. Видно, что применение N-оксиметилкапролактама (ОМК) в качестве источника формальдегида ведет к резкому уменьшению степени поликонденсации MP (I) по сравнению с чистым фенолформаль-

дегидным поликонденсатом (3). Даже при молярном соотношении реагентов I:I (2) степень поликонденсации остается низкой. Увеличение длительности реакции поликонденсации, при том же молярном соотношении, до полного реагирования ОМК (7) ведет в основном к увеличению доли продуктов амидометилирования по сравнению с (2). Увеличение содержания МР в димерных структурах в (7) также связано с реакцией амидометилирования, в состав продуктов которой входит 7% димеров МР (4,3% в (2)). Синтез высших олигомеров заторможен. Можно заключить, что регулирующим фактором является скорость прореагирования ОМК, так как прибавление к реакционной смеси свободного КЛ (4) практически не влияет на степень поликонденсации и на химический состав смолы по сравнению с (3), хотя прибавка КЛ существенно влияет на kinетику реакции поликонденсации [20]. Влияние медленного распада ОМК в щелочной среде выражено в составе поликонденсата (6) по сравнению с (5), который содержит гораздо больше высокомолекулярных олигомеров, чем (6). Сравнение поликонденсатов (6) и (1) показывает, однако, что влияние щелочи превышает замедляющий эффект ОМК, что выражено в резком повышении степени поликонденсации в (6). В то же время реакция амидометилирования практически полностью заторможена, как наблюдалось и в [21]. В поликонденсате (5) влияние щелочи выражено более ярко, чем в (6). В (5) уже в мягких условиях поликонденсация дошла до образования предпочтительно высших олигомеров. Доля димерных олигомеров сильно занижена и составляет лишь половину от содержания соответствующих структур в (3), (4), а также в (6). Среди продуктов щелочной поликонденсации наблюдается возникновение продуктов окисления (5%).

Исследование химического состава поликонденсатов (1)–(7) показало, что все они имеют, в основном, линейную структуру. Содержание разветвленных структур в тяжелых фракциях малое (10%). Содержание 2-замещенных соединений во всех поликонденсатах колеблется в узких пределах и всегда значительно ниже 4-(6-)замещенных изомеров. Наименьшее содержание 2-замещенных I,3-диоксибензольных колец наблюдается в (4) и прибавка щелочи ведет к малому увеличению 2-замещения. Нужно отметить, что 2-замещение распределяется в различные соединения в зависимости от того, синтезирован ли поликон-

денсат с применением ОМК или без него. В поликонденсатах из МР и ОМК степень трансоксиметилирования, также степень поликонденсации, низкие и большинство 2-замещенных 1,3-диоксибензольных колец включено в продукты амидометилирования. Так как сильно ассоциированные и менее растворимые последние фракции дают широкие и сильно перекрывающиеся полосы в спектры ЯМР ^{13}C , окажется затруднительным вычислить общее содержание соединений с 2-замещением в их структуре для суммарных поликонденсатов, но среди димерных соединений доля колец МР с 2-замещением не превышает 6%. Тримерные олигомеры содержат 2-замещенных колец МР примерно 10%, в тримерах поликонденсата (6) содержание колец МР с 2-замещением около 17%.

Выводы

1. Методом гелевой хроматографии с применением спектроскопического анализа (ЯМР ^{13}C , ИК) определено молекулярно-массовое распределение в пяти различных поликонденсатах 5-метилрезорцина.
2. Применение N-оксиметилкапролактама в качестве источника формальдегида ведет к сильному снижению степени поликонденсации двухатомных фенолов.
3. Применение капролактама как регулятора скорости реакции поликонденсации не оказывает заметного влияния на химический состав образующегося поликонденсата.
4. Применение щелочи при поликонденсации ведет к увеличению степени поликонденсации и к предпочтительному образованию более высокомолекулярных олигомеров. Наблюдается малый рост содержания 2-замещенных колец 5-метилрезорцина в щелочных поликонденсатах.

Литература

1. Duval, M. These Le Grande de Docteur-Ingenieur, Paris, 1970.
2. Wagner, E.R., Greff, R.J. J. Pol. Sci., Part A, 1971, 9, 2193-2207.

3. Morio Tsuge, Tatsuya Miyabayashi, Shigeuki Tanaka. Nippon Kagaku Kaishi, 1972, 4, 800-806.
4. Morio Tsuge, Tatsuya Miyabayashi, Shigeuki Tanaka. Chem. Letters, 1973, 275-278.
5. Braun, D., Arndt, J., Kämmerer, H. Angew. Makromol. Chem., 1972, 26, 181-185.
6. Quinn, J., Osterhoudt, H.W., Hackles, J.S., Ziegler, D.C. An. Chem., 1968, 40(3), 547-551.
7. Nowlin, T.E., Boyd, W.H. J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 1976, 14, 2341-2349.
8. Wilk, M., Rochlitz, J., Bende, H. J. Chrom., 1966, 24, 414-416.
9. Cooperr, B.S. J. Chrom., 1970, 112-115
10. Hiroh Inoue, Kazuo Konishi, Morio Taniguchi. J. Chrom., 1970, 47, 348-354.
11. Hagen, E., Schröder, E. Plaste und Kautschuk, 1969, 16(5), 335-337.
12. Кристьянсон П.Г., Раудсепп Х.Э., Капс Т.К., Тедер Ю.Т., Липпмаа Х.В. Рес-публ. научн. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клей на их основе", Таллин, 1974, с. 33.
13. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 73.
14. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 31.
15. Кристьянсон П.Г., Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 356, с. 53.

16. Sephadex. Gel Filtration in Theory and Practice.
Pharmacia Fine Chemicals AB, Sweden, 1975.
17. Brook, A.J.W., Housley, S. J. Chrom.,
1969, 41, 200-204.
18. Hann, N.D. J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 1977,
15, 1331-1339.
19. О я Х.П., Л и п п м а а Х.В., К р и с т ѿ я н -
с о н П.Г., П е х к Т.И. См. наст. сб. с. I9.
20. К р и с т ѿ я н с о н П.Г., К и й с л е р К.Р.,
А а р н а А.Я. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, Се-
рия А, № 270 с. 29.
21. С и й м е р К.Ю., К р и с т ѿ я н с о н П.Г.
"Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 21.

H. Lippmaa, P. Christjanson, T. Pehk

Investigation of Phenol-Formaldehyde Poly-
condensation Products with Spectroscopic
Methods VI

Gel Chromatographic Analysis of 5-Methyl-
resorcinol-Formaldehyde Polycondensates

Summary

The molecular-weight distribution in five different 5-methylresorcinol-formaldehyde polycondensates was determined by GPC on Sephadex LH-20 and by the following ^{13}C NMR analysis of chromatographic fractions. The use of N-hydroxy-methyl-caprolactam as the source of formaldehyde leads to a considerable decrease in the degree of polycondensation of 5-methylresorcinol. Caprolactam as the modifying agent suppresses the reaction rate, but does not substantially influence the chemical composition of the polycondensate formed.

The polycondensation rate is enhanced in the presence of sodium hydroxide, which leads to the formation of larger polycondensate molecules. Alkaline polycondensation leads to a slightly enhanced degree of substitution in position 2 of the 5-methylresorcinol ring.