

ISSN 0136-3549

0320-3468

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

491

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

**ТРИ
'80**

СИНТЕЗ
И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ



Ep. 6.7

491

**ТРИ
'80**

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

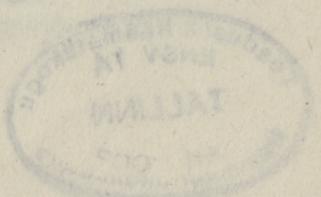
УДК 668.395.6:678.632'32'21



СИНТЕЗ
И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ

Сборник статей III

Таллин 1980



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 491
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
КЛЕЕВ

Сборник статей Ш

Редактор Ю. Саар. Техн. редактор В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 28 марта 1980 г.

Подписано к печати 28 окт. 1980.

Бумага 60x90/16. Печ. л. 6,5 + 0,5 приложение

Уч. -изд. л. 5,26. Тираж 300

МВ-09019

Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 522

Ц е н а 80 коп.

© ТПИ, Таллин, 1980



УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

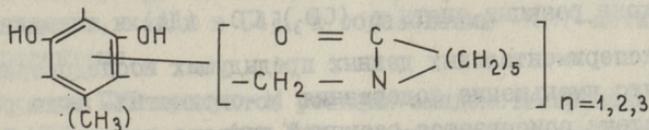
П.Т. Кристьянсон, З.В. Арро, А.О. Суурпере

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XIII

Исследование реакции алкилрезорцинов
с N-оксиметил-ε-капролактамом

В предыдущих сообщениях этой серии было показано, что в зависимости от условий проведения реакции резорцин (или 5-метилрезорцин) с N-оксиметил-ε-капролактамом образует продукты с различным соотношением амидометильных и метиленовых групп [1, 3]. В присутствии кислотного катализатора реакция оксиметилирования - поликонденсации полностью исключается, и, в зависимости от исходного количества N-оксиметил-ε-капролактама, образуются соединения с различной степенью амидометилирования: монозамещенные в положениях 2 и 4, двузамещенные в положениях 2,4 и 4,6 и трехзамещенное в положениях 2,4,6 [4].



В данном сообщении приводятся результаты исследования реакции алкилированных резорцинов (смеси сланцевых алкилрезорцинов и концентрата 2,5-диметилрезорцина) с N-оксиметил-ε-капролактамом.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли N-оксиметил-ε-капролактамы (МКЛ), полученный, как в [4], редистиллированную смесь сланцевых алкилрезорцинов (АР) (пределы температуры кипения 170-185 °С под давлением 20 мм рт.ст., содержание гидроксильных групп

14,3 мэкв/г, молекулярный вес 129, содержание основных компонентов в %: 5-метилрезорцина (МР) - 56,0, 5-этилрезорцина - 9,1, 2,5-диметилрезорцина - 10,3, 4,5-диметилрезорцина - 6,4), концентрат 2,5-диметилрезорцина (ДМР), выделенный из смеси сланцевых алкилрезорцинов путем перекристаллизации из дихлорэтана (содержание гидроксильных групп 14,2 мэкв/г, молекулярный вес 134, содержание основных компонентов в %: 2,5-диметилрезорцина - 92,6, 2-этил-5-метилрезорцина - 3,5, 2-метил-5-этилрезорцина - 3,4).

Следующие опыты конденсации проводили в расплаве исходных компонентов при 80 °С:

1. Смесь АР:МКЛ = 1:1 (1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1).
2. Смесь АР:МКЛ = 1:3 (1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3) в присутствии 0,001 и 0,01 моля HCl.
3. Концентрат ДМР:МКЛ = 1:2 (1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2) в присутствии 0,001 моля HCl.
4. Концентрат ДМР:МР:МКЛ = 1:1:2 (1:1:0,5; 1:1:1; 1:1:2) в присутствии 0,002 моля HCl.

МКЛ добавляли по частям, по мере исчезновения его из реакционной смеси во времени.

В качестве основного метода анализа использовали спектроскопию ПМР, аналогично предыдущим сообщениям [1-4]. Спектры ПМР в ходе реакции сняты в $(CD_3)_2CO$ (ДА) и пиридине.

Из экспериментальных данных предыдущих исследований [5] следует, что уменьшение содержания N-оксиметил-ε-капролактама в системе описывается реакцией первого порядка. Вычисленные значения экспериментальной константы скорости реакции резорцинов с 0,25 молями N-оксиметил-ε-капролактама оказались следующими: резорцин - $2,31 \text{ час}^{-1}$; 5-метилрезорцин - $0,61 \text{ час}^{-1}$; смесь алкилрезорцинов - $0,19 \text{ час}^{-1}$.

Доля реакции amidометилирования (АМ) в случае алкилрезорцинов по сравнению с 5-метилрезорцином уменьшается (таблица I). Учитывая предыдущие исследования [5], низкая скорость реакции смеси алкилрезорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом объясняется тем, что:

- а) основным компонентом смеси является МР,

Т а б л и ц а I

Доля реакции амидометилирования при реакции
резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом

МКЛ в молях на I моль резорцина	MP	Смесь AP
0,25	> 0,2	0,13
0,5	0,38 - 0,4	0,27
0,75	0,54	0,41
I	0,65 - 0,7	0,54

б) преимущественное реагирование MP с МКЛ в смеси AP приводит к увеличению количества МКЛ по отношению к MP в начальной стадии реакции,

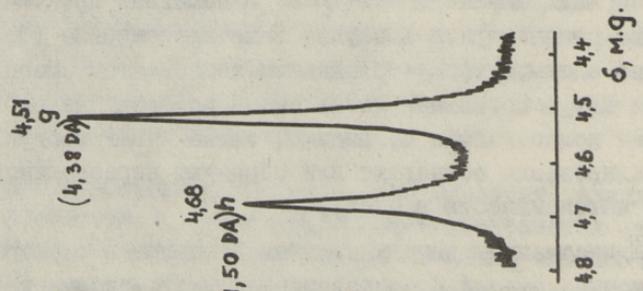
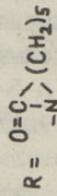
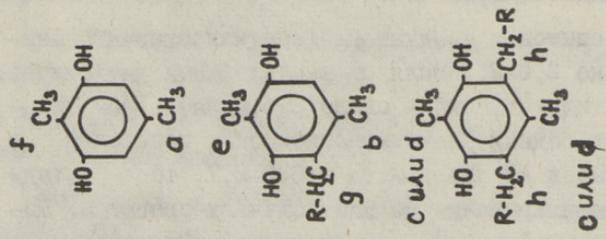
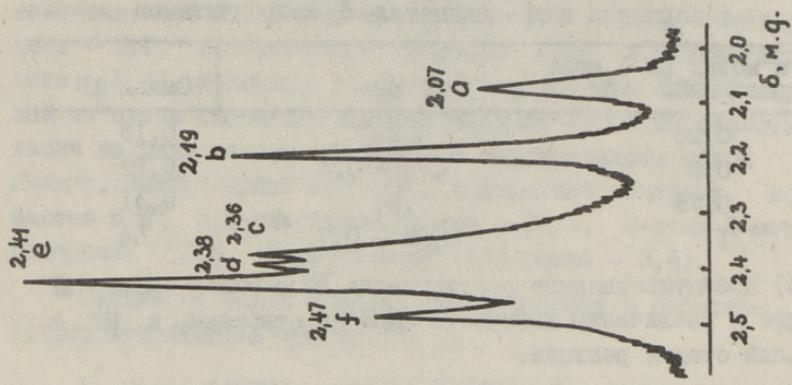
в) доля реакции поликонденсации увеличивается.

Реакция смеси алкилрезорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом с молярным соотношением I:0,25 - I:3 в присутствии кислотного катализатора протекает, как и в [4], только по механизму амидометилирования.

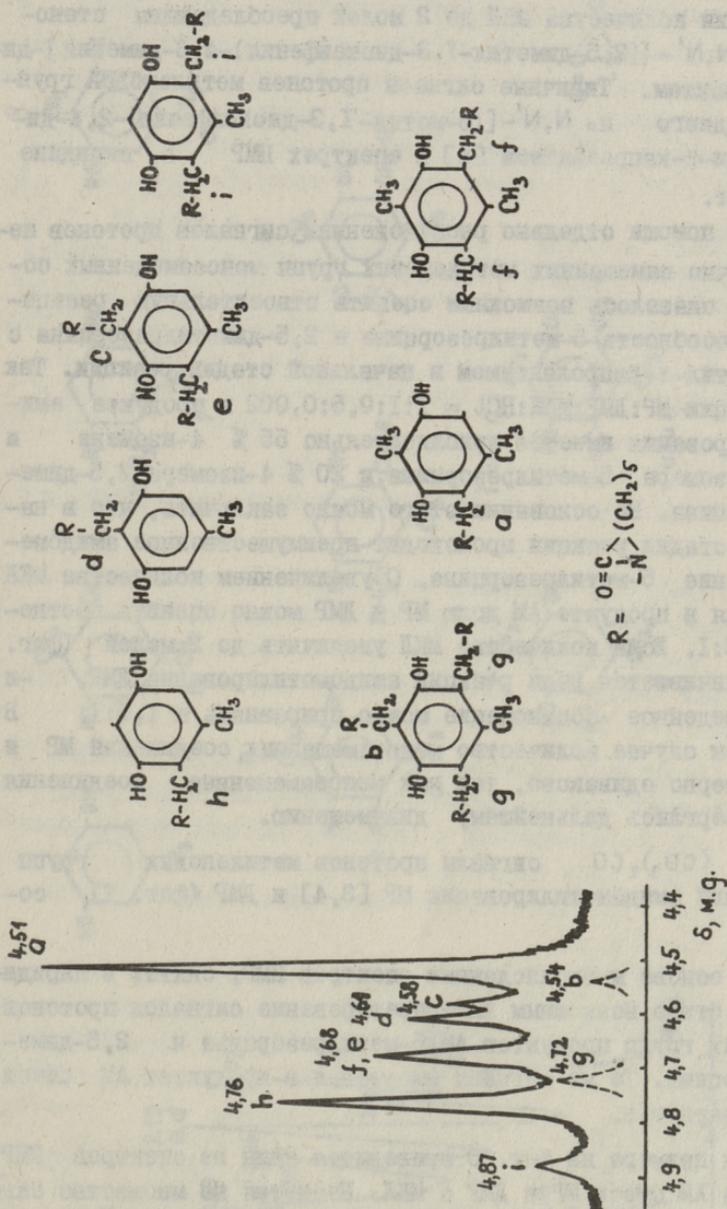
В условиях опытов в продукт амидометилирования связывается максимально 2,0-2,1 моля ε-капролактама (в случае резорцина и 5-метилрезорцина - около 2,5 моля). Если среднее содержание свободных реакционноспособных положений в одной молекуле смеси AP приравнять к 2,6-2,7, то выходы продуктов амидометилирования во всех случаях сравнимы. Повышение температуры до 100 °C и увеличение количества кислоты приводит, как и в [4], к образованию N,N'-метилendi-ε-капролактама.

Спектры ПМР продуктов реакции амидометилирования смеси AP с МКЛ, снятые в (CD₃)₂CO и пиридине, практически совпадают со спектрами в случае 5-метилрезорцина [3,4]. Это связано с тем, что преобладающим компонентом смеси AP является MP, а остальная часть смеси распределяется между многими компонентами и, видимо, сигналы ПМР продуктов амидометилирования совпадают или образуют неразделимый фон малой интенсивности в спектре.

Единственным дополнительным сигналом в спектре ПМР реакционных смесей алкилрезорцинов и N-оксиметил-ε-капролактама является пик при 4,51 м.д. в пиридине. Как показали опыты с концентратом 2,5-диметилрезорцина, этот пик принадлежит N-(2,5-диметил-1,3-диоксibenзил-4)-ε-капролактаму.



Фиг. 1. Характерные части спектров ПМР в пиридине продукта реакции 2,5-диметилпирезорина и N-оксиметил-ε-капролактама (1:1).



Фиг. 2. Характерная часть спектра ПМР в пиридине продукта реакции ДМР:МР:МКЛ:НСl = 1:1:2:0,002 в области сигналов протонов метиленовых групп.

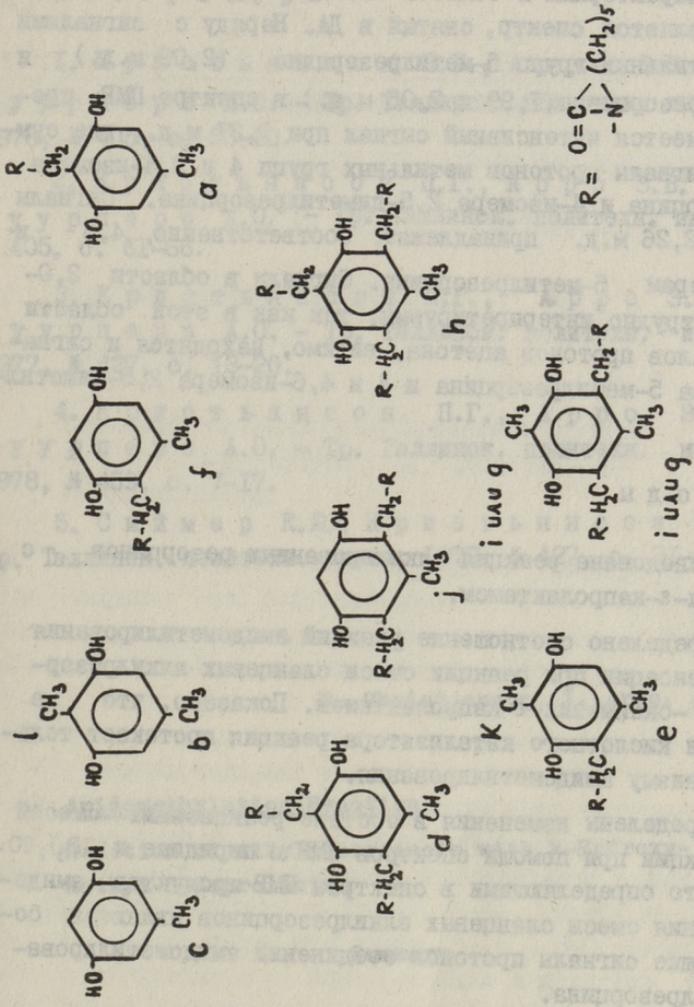
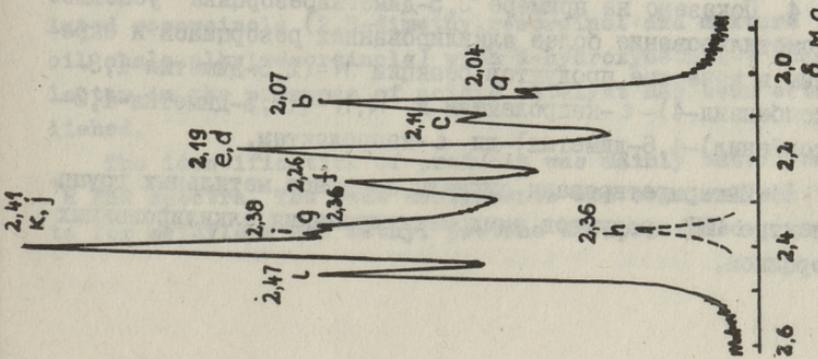
Для примера на фиг. 1 приводится спектр ПМР, снятый в пиридине реакционной смеси ДМР:МКЛ:НСl = 1:1:0,001. При увеличении количества МКЛ до 2 молей преобладающим становится N,N'-[(2,5-диметил-1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактам. Типичные сигналы протонов метиленовой группы последнего и N,N'-[(5-метил-1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама [4] в спектрах ПМР в пиридине совпадают.

При помощи отдельно расположенных сигналов протонов несимметрично замещенных метиленовых групп монозамещенных соединений оказалось возможным оценить относительную реакционную способность 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом в начальной стадии реакции. Так при реакции МР:ДМР:МКЛ:НСl = 1:1:0,5:0,002 в продукте amidометилирования имеется приблизительно 55 % 4-изомера и 25 % 2-изомера 5-метилрезорцина и 20 % 4-изомера 2,5-диметилрезорцина. На основании этого можно заключить, что в начальной стадии реакции происходит преимущественное amidометилирование 5-метилрезорцина. С увеличением количества МКЛ до 1 моля в продукте АМ долю МР и ДМР можно оценить соотношением 2:1. Если количество МКЛ увеличить до 2 молей (фиг. 2), увеличивается доля реакции amidометилирования ДМР, и вышеприведенное соотношение можно приравнять к 1,5:1. В последнем случае количество монозамещенных соединений МР и ДМР примерно одинаково, так как монозамещенные соединения МР подверглись дальнейшему дизамещению.

В $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ сигналы протонов метиленовых групп соединений amidометилирования МР [3,4] и ДМР (фиг. 1) совпадают.

На основе многочисленных спектров ПМР, снятых в пиридине и ДА, стало возможным интерпретирование сигналов протонов метильных групп продуктов АМ 5-метилрезорцина и 2,5-диметилрезорцина. Те же сигналы имеются и в продуктах АМ смеси алкилрезорцинов.

Для примера на фиг. 3 приводится один из спектров ПМР продукта АМ смеси МР и ДМР с МКЛ. Несмотря на множество сигналов такой спектр вполне поддается интерпретации. Интенсивность в области 2,3-2,5 м.д. несколько завышена ввиду находящейся в том же месте полосы протонов $\text{CH}_2(\text{CO})\epsilon$ -капролактама.



Фиг. 3. Характерная часть спектра ПМР в пиридине продукта реакции ДМР.МР:МКЛ.НСЛ = 1:1:2:0,002 в области сигналов протонов метильных групп.

Менее характерным в области сигналов протонов метильных групп является спектр, снятый в ДА. Наряду с сигналами протонов метильных групп 5-метилрезорцина (2,09 м.д.) и 2,5-диметилрезорцина (1,99 и 2,05 м.д.) в спектре ПМР продуктов АМ имеется интенсивный сигнал при 2,21 м.д., где суммируются сигналы протонов метильных групп 4 и 2,4-изомера 5-метилрезорцина и 4-изомера 2,5-диметилрезорцина. Сигналы при 2,29 и 2,26 м.д. принадлежат, соответственно, 4,6 и 2,4,6-изомерам 5-метилрезорцина. Сигналы в области 2,0-2,06 м.д. трудно интерпретируемы, так как в этой области кроме сигналов протонов ацетона, видимо, находятся и сигналы 2-изомера 5-метилрезорцина и 4 и 4,6-изомера 2,5-диметилрезорцина.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция алкилированных резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом.
2. Определено соотношение реакций амидометилирования и поликонденсации при реакции смеси сланцевых алкилрезорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом. Показано, что в присутствии кислотного катализатора реакция протекает только по механизму амидометилирования.
3. Определены изменения в составе реакционных смесей в ходе реакции при помощи спектров ПМР в пиридине и $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Показано, что определяющими в спектрах ПМР продуктов амидометилирования смеси сланцевых алкилрезорцинов являются соответствующие сигналы протонов соединений амидометилирования 5-метилрезорцина.
4. Показано на примере 2,5-диметилрезорцина успешное амидометилирование более алкилированных резорцинов и определены в качестве продуктов реакции N-(2,5-диметил-1,3-диоксифенил)-ε-капролактама и N,N'-[(2,5-диметил-1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама.
5. Интерпретированы сигналы протонов метильных групп в спектре ПМР продуктов амидометилирования алкилированных резорцинов.

Л и т е р а т у р а

1. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 53-60.
2. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 61-66.
3. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 13-20.
4. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 7-17.
5. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 21-30.

P. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidomethylation Reaction

Reaction of Alkylresorcinols with N-Hydroxymethyl- ϵ -Caprolactam

Summary

The successful C-amidomethylation on reaction of alkylated resorcinols (2,5-dimethylresorcinol and mixture of oil shale alkylresorcinols) with N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam in the presence of acidic catalyst has been established.

The identification of products was mainly based on ^1H NMR spectra. The peak assignments and chemical shift data for methylene and methyl protons are presented.

УДК 678.632*523*2I+547.466.3:543.422.23

Х.П. Оя, П.Г. Кристьянсон, Т.К. Вялимяэ

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XIV

Спектроскопическое исследование структуры
N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-
-ε-капролактама

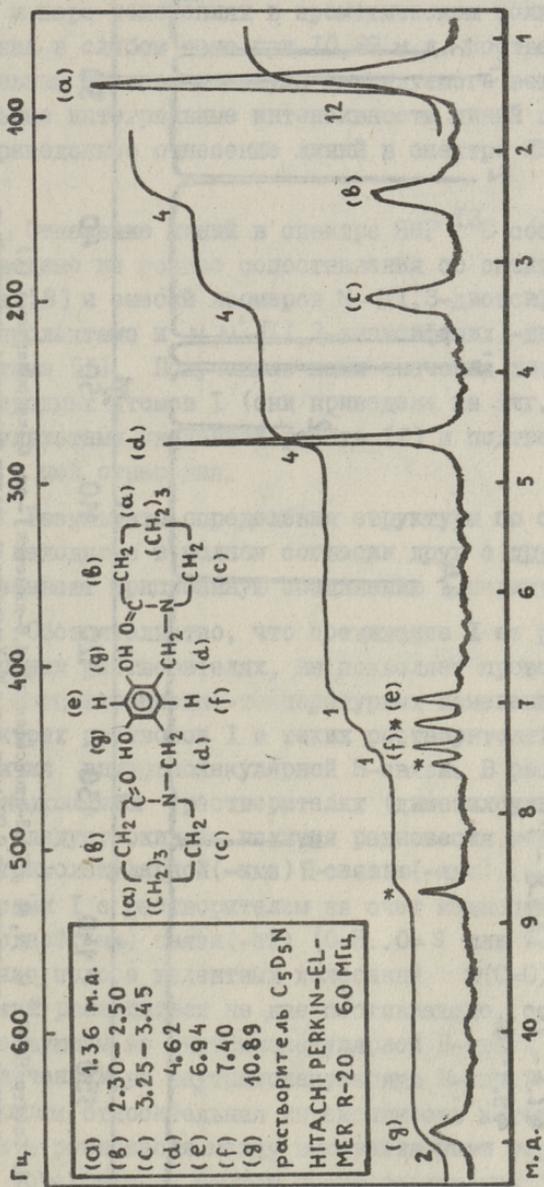
В зависимости от условий реакции и молярного соотношения резорцина (или 5-метилрезорцина) и N-оксиметил-ε-капролактама продукты реакции амидометилирования содержат моно-, ди- или тризамещенные с амидометильными группами резорцины [1-5]. Большинство из этих соединений выделены в чистом виде и получили полную спектроскопическую характеристику [1, 3, 6], необходимую для аналитической работы. Работа с моделями показывает, что во всех соединениях названного типа, в которых лактамное кольцо присоединено к фенольному ядру в орто-положении по отношению к гидроксильной группе, возможно образование хелатного кольца из 8 атомов за счет внутримолекулярной водородной связи C = O...H-O. Существование такого внутримолекулярного H-мостика в молекуле N,N',N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама в растворе в инертном растворителе доказано методом спектроскопии ЯМР ¹N в одной из предыдущих работ этой серии [6]. В общей программе спектроскопической характеристики продуктов реакции амидометилирования фенолов и поиска подходящих объектов для изучения внутримолекулярной H-связи, возможной в этих соединениях, нами выделен N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама (I). В настоящем сообщении приводятся результаты спектроскопического исследования соединения I.

Соединение I было выделено из продукта реакции резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом, проведенной при мольном соотношении компонентов 1:3 в присутствии кислотного катализатора HCl. Суммарный продукт названной реакции содержит кроме основного продукта N,N',N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама (II) также N,N'-[(1,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама и I [5, 6].

Выделенное в качестве нерастворимой в ацетоне части соединение I представляет собой белый порошок, не растворяющийся (в отличие от II) в инертных растворителях (CCl₄, CHCl₃) и ограниченно растворяющийся в пиридине (до 0,10 моль/литр при 60 °C) и в диметилсульфоксиде (до 0,11 моль/литр при комнатной температуре). При длительном охлаждении насыщенного раствора I в пиридине выпадают бесцветные, нечетко ограниченные кристаллы этого соединения с плотностью $d_4^{20} = 1,285 \text{ г/см}^3$, плавящиеся с разложением при температуре $t_{пл} = (198,0 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты элементарного анализа: C - 67,0 (66,64) %, H - 7,8 (7,83) %, N - 7,6 (7,77) % (среднее из 3-х определений, в скобках теоретические значения).

На фиг. 1-3 приведены спектры ЯМР ¹H, ¹³C и обзорный ИК-спектр исследуемого соединения.

Отнесение трех неразрешенных мультиплетов в высоком поле в спектре ЯМР ¹H I (фиг. 1) проведено на основе ранее интерпретированного спектра ε-капролактама [7] и сигналы при 1,36, 2,30-2,50 и 3,25-3,45 м.д. приписаны протонам метиленовых групп колец капролактама C(3'-5')H₂(CH₂), C(2')H₂(C=O) и C(6')(N) соответственно (нумерация атомов C в молекуле указана на фиг. 2). Синглет при 4,62 м.д. принадлежит протонам двух химически эквивалентных метиленовых мостиков между фенольным и лактамными кольцами. Наличие двух одиночных линий (неразрешенных дублетов) в области сигналов протонов ароматического ядра при 6,94 и 7,40 м.д. доказывает пара-положение двух атомов водорода в фенольном кольце (константа спин-спинового взаимодействия протонов в пара-положении в замещенных бензолах составляет только 0-1,0 Гц). В более высоком поле из этих двух линий расположен сигнал от ядра атома водорода, находящегося в положении 2 между двумя гидроксильными группами, поскольку

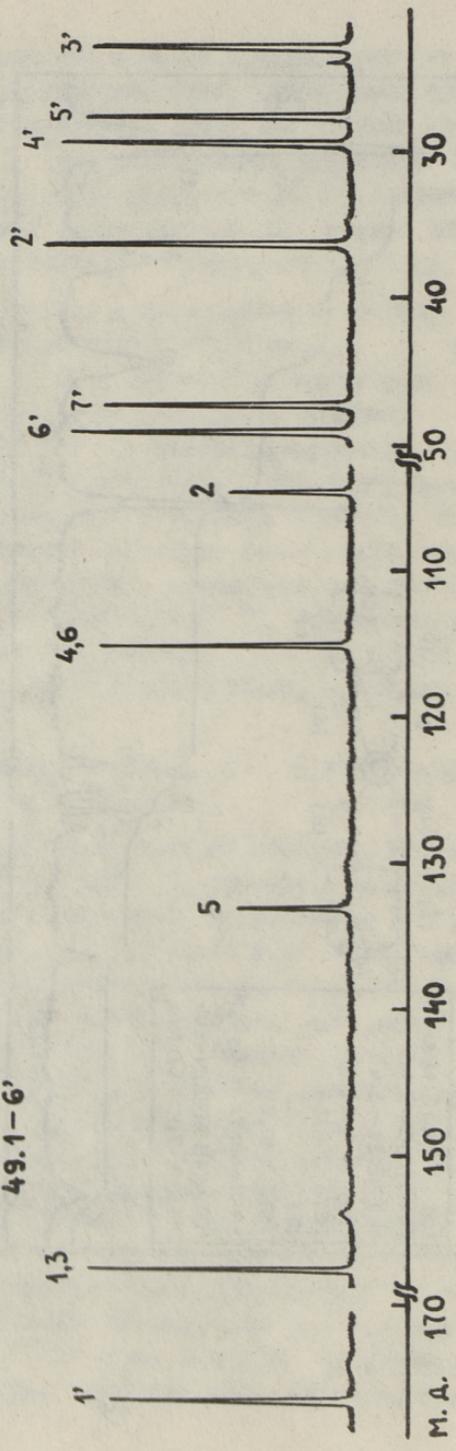
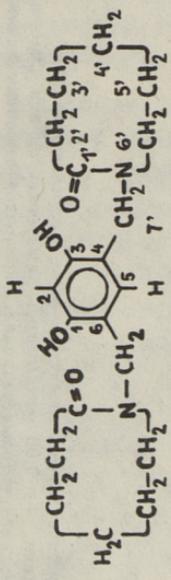


фиг. 1. Спектр ЯМР¹ H N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-дл-ε-капролактама (1)
 (раствор в пентадекагидропиридине, c = 0,09 моль/литр). Химические сдвиги измерены
 относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана. Звездочкой отмечены линии C₅H₅N.
 На кривой интеграла указаны относительные интенсивности линий.

BRUKER WH-90

М.А.
 23.0-3'
 27.7-5'
 29.4-4'
 36.4-2'
 47.4-7'
 49.1-6'

М.А.
 104.8-2
 115.2-4,6
 133.2-5
 157.8-1,3
 176.8-1'



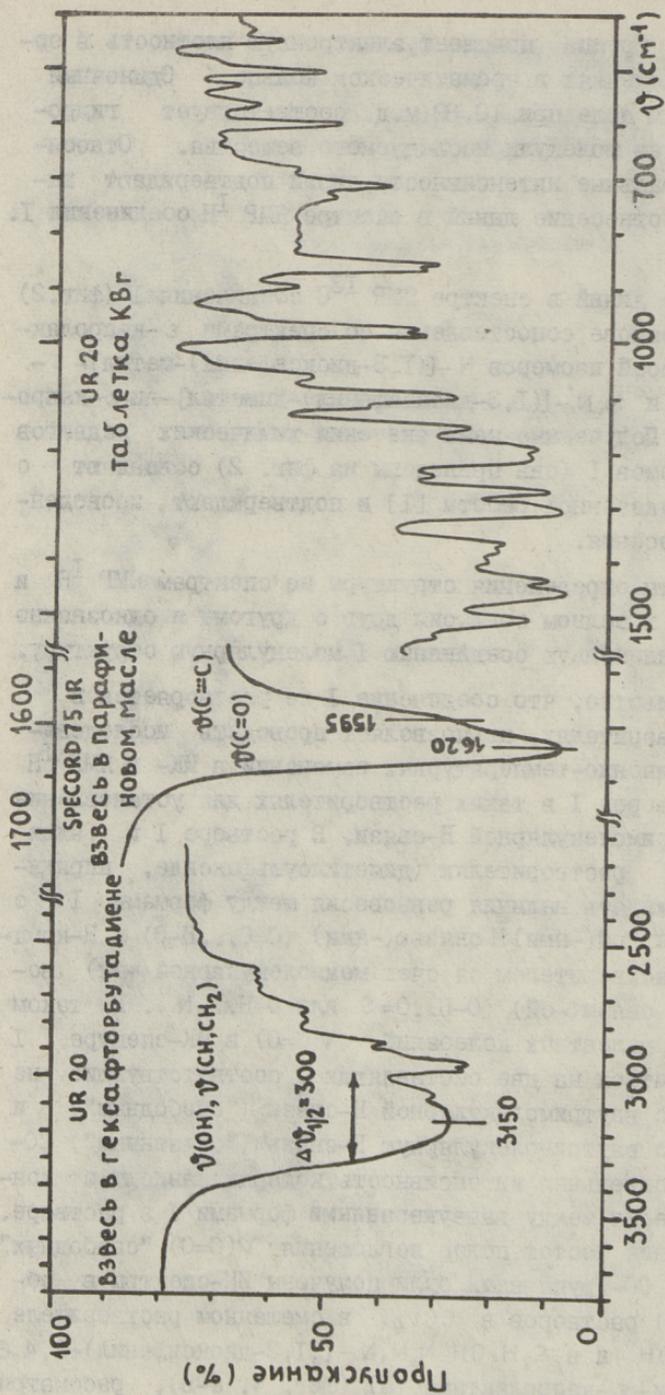
Фиг. 2. Спектр ЯМР¹³ С N, N' - [(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама (1) (раствор в пиридине, с = 0,08 моль/литр). Химические сдвиги измерены относительно внутреннего тетраметилсилана. Линии растворителя не показаны.

гидроксильная группа повышает электронную плотность в орто- и пара-положениях в ароматическом кольце. Единичный сигнал в слабом поле при 10,89 м.д. соответствует гидроксильным группам молекулы исследуемого вещества. Относительные интегральные интенсивности линий подтверждают вышеприведенное отнесение линий в спектре ЯМР ^1H соединения I.

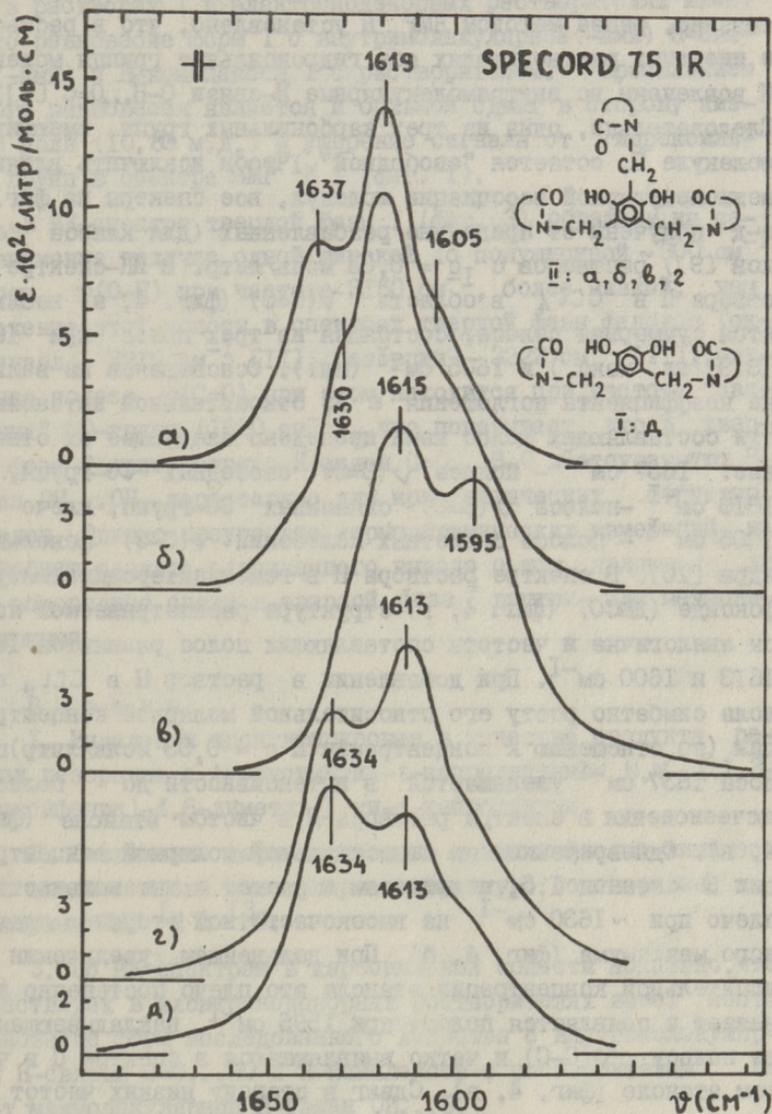
Отнесение линий в спектре ЯМР ^{13}C соединения I (фиг. 2) проведено на основе сопоставления со спектрами ϵ -капролактама [8] и смесей изомеров N-[(1,3-диоксифенил)-метил]- ϵ -капролактама и N,N'-[(1,3-диоксифенил)-диметил]-ди- ϵ -капролактама [1]. Полученные нами значения химических сдвигов углеродных атомов I (они приведены на фиг. 2) совпадают с результатами указанной работы [1] и подтверждают проведенные в ней отнесения.

Результаты определения структуры по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C находятся в полном согласии друг с другом и однозначно доказывают приписанную соединению I молекулярную структуру.

Обстоятельство, что соединение I не растворяется в инертных растворителях, не позволяет проводить исследования концентрационно-температурных изменений в ИК- и ЯМР ^1H спектрах растворов I в таких растворителях для установления наличия внутримолекулярной H-связи. В растворе I в электронодонорных растворителях (диметилсульфоксиде, пиридине) следует ожидать наличия равновесия между формами I с внутримолекулярной(-ными) H-связью(-ями) (C=O...H-O) и H-комплексами I с растворителем за счет межмолекулярной(-ных) водородной(-ных) связи(-ей) (O-H...O=S или O-H...N). В таком случае полоса валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК-спектре I должна расщепиться на две составляющие, соответствующие не участвующим во внутримолекулярной H-связи ("свободным") и вовлеченным во внутримолекулярную H-связь ("связанным") CO-группам, относительная интенсивность которых зависит от константы равновесия между вышеуказанными формами I в растворе. Для установления частот полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ "свободных" и "связанных" CO-групп нами были получены ИК-спектры в области $\nu(\text{C}=\text{O})$ растворов в CCl_4 , в смешанном растворителе $\text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ N,N',N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три- ϵ -капролактама (II) (фиг. 4, а-в), рассматри-



Фиг. 3. ИК-спектр N, N' -[[1,3-диоксифенил]-4,6-диметил]- π - ϵ -капролактама (1). Скорость сканирования $64 \text{ cm}^{-1}/\text{мин.}$, в карбоильной области - $1,2 \text{ cm}^{-1}/\text{мин.}$



Фиг. 4. ИК-спектры в карбонильной области растворов с $c=0,03$ моль/литр N, N', N'' -[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама (II) и N, N' -[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама (I) в различных растворителях: а) II в CCl_4 ; б) II в $CCl_4 + C_2H_5OH$ (отношение молярных концентраций II - этанол 1:30), в) II в C_2H_5OH ; г) II в гексадегидродиметилсульфоксиде; д) I в гексадегидродиметилсульфоксиде. Скорость сканирования $1,2 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Толщина поглощающего слоя $d = 0,1 \text{ мм}$.

ваемого здесь в качестве модельного вещества. Как уже было сказано, ранее методом ЯМР ^1H установлено, что в растворах в инертных растворителях обе гидроксильные группы молекул II вовлечены во внутримолекулярные Н-связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ [6]. Следовательно, одна из трех карбонильных групп, имеющих в молекуле II, остается "свободной". Чтобы исключить влияние межмолекулярной ассоциации молекул, все спектры на фиг. 4, а-д получены от предельно разбавленных (для класса фенолов [9]) растворов с $c = 0,03$ моль/литр. В ИК-спектре раствора II в CCl_4 в области $\nu(\text{C}=\text{O})$ (фиг. 4, а) наблюдается суммарная полоса, состоящая из трех полос при 1637, 1619 (гл. макс.) и 1605 см^{-1} (пл.). Основываясь на величине коэффициента поглощения ϵ и относительной интенсивности составляющих полос нами проведено следующее их отнесение: 1637 см^{-1} - полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ "свободных" CO -групп, 1619 см^{-1} - полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ "связанных" CO -групп, плечо при 1605 см^{-1} - полоса скелетных колебаний $\nu(\text{C}-\text{C})$ фенольного ядра [10]. В спектре раствора II в гексадегтеродиметилсульфоксиде (ДМСО) (фиг. 4, г) структура рассматриваемой полосы аналогична и частоты составляющих полос равняются 1634, 1613 и 1600 см^{-1} . При добавлении в раствор II в CCl_4 этанола симбатно росту его относительной молярной концентрации (по отношению к концентрации II $c = 0,03$ моль/литр) полоса 1637 см^{-1} уменьшается в интенсивности до полного исчезновения в спектре раствора II в чистом этаноле (фиг. 4, в). Одновременно, до относительной молярной концентрации II - этанол 1:5, появляется и растет в интенсивности плечо при ~ 1630 см^{-1} на высокочастотной стороне главного максимума (фиг. 4, б). При дальнейшем увеличении относительной концентрации этанола это плечо постепенно исчезает и появляется полоса при 1595 см^{-1} , накладывающаяся на полосу $\nu(\text{C}-\text{C})$ и четко выявляющаяся в спектре II в чистом этаноле (фиг. 4, в). Сдвиг в сторону низких частот в присутствии протонодонорного этанола полосы 1637 см^{-1} в спектре II доказывает, что она соответствует валентным колебаниям "свободной" CO -группы.

В ИК-спектре раствора исследуемого вещества I в ДМСО (а также в пиридине) полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ расщеплена на две составляющие с частотами, соответствующими "свободной" (1634 см^{-1}) и "связанной" (1613 см^{-1}) CO -группам. Это, в

соответствии с вышеприведенным рассуждением, показывает, что в растворах I в электронодонорных растворителях имеет место равновесие форм I с внутримолекулярной (-ыми) Н-связью (-ями) и Н-комплексов I с растворителем. Проявлением такого равновесия является и большой сдвиг в сторону низкого поля (10,89 м.д.) и уширение сигнала от гидроксильных групп в спектре ЯМР ^1H I (фиг. 1).

В ИК-спектре твердой фазы I (фиг. 3) обращает на себя внимание наличие одной широкой (с полушириной $\sim 300 \text{ см}^{-1}$) полосы $\nu(\text{O-H})$ при частоте 3150 см^{-1} , более низкой, чем положение этой полосы в спектрах твердой фазы фенолов (оксипбензол - 3219 см^{-1} [II], резорцин - 3222 см^{-1} [III]); одиночная полоса $\nu(\text{C=O})$ при этом находится при частоте "связанных" CO-групп (1620 см^{-1}), что показывает, что в твердой фазе I присутствуют Н-связи $\text{C=O} \dots \text{H-O}$ и отсутствуют Н-связи $\text{OH} \dots \text{OH}$, характерные для кристаллических структур фенолов. Однако отсутствие термодинамических измерений не позволяет сделать однозначного вывода о том, являются ли эти водородные связи в твердой фазе I внутри- или межмолекулярными.

В ы в о д ы

1. Выделен и идентифицирован в качестве продукта реакции резорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом $\text{N,N}'$ -[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди- ϵ -капролактама.

2. Соединение характеризуется данными физико-химического анализа и его молекулярная структура подтверждена спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C .

3. По ИК-спектрам в карбонильной области показано, что в растворах в электронодонорных растворителях имеет место равновесие форм исследованного вещества с внутримолекулярной Н-связью $\text{C=O} \dots \text{HO}$ и Н-комплексов с растворителем за счет межмолекулярной Н-связи $\text{OH} \dots \text{V}$.

Л и т е р а т у р а

И. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 73-91.

2. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 61-66.

3. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 31-39.

4. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 13-20.

5. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 7-17.

6. Оя Х.П., Липпмаа Х.В., Кристьянсон П.Г., Пехк Т.И. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 19-28.

7. Ottenheym, J.H., van Raayen, W., Schmidt, J., Groenewege, M.P. - Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1961, t. 80, N 11, p. 1211-1216.

8. Johnson, L.F., Jankowski, W.C. Carbon-13 NMR Spectra. New York, Wiley-Interscience, 1972, p. 473.

9. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., Мир, 1964.

10. Varsanyi, G. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. New York, Academic Press, 1969; Varsanyi, G. Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives. Vol. I, II. Budapest, Akademiai Kiado, 1973.

11. Hidalgo, A., Otero, C. - Spectrochim. Acta, 1960, Vol. 16, N 5, p. 528-539.

Amidomethylation Reaction XIV

Structure Determination of N,N'-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4,6-dimethyl]-di- ϵ -caprolactam by means of Spectroscopic Methods

Summary

N,N'-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4,6-dimethyl]-di- ϵ -caprolactam (I) was separated from the mixture of reaction products of resorcinol with N-hydroxymethylcaprolactam. The molecular structure of I was determined by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The carbonyl region of IR spectra of the title compound I and of a model compound N,N',N''-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4,6-trimethyl]-tri- ϵ -caprolactam was investigated. It follows from IR data that intramolecular H-bonds (C=O...HO) are present in the molecule studied.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XIII

Влияние ацетона на реакцию резорцина
с формальдегидом

Реакция резорцинов с формальдегидом в присутствии ацетона используется в промышленности при синтезе клеевых смол ДФК-IA и ДФК-IAМ. Введение ацетона в состав смол ДФК было осуществлено с целью понижения реакционной способности алкилрезорцинов, из-за образования молекулярного комплекса донорно-акцепторного типа между фенолами и ацетоном [1]. Изучен ход реакции резорцинов с формальдегидом в присутствии различных количеств ацетона по изменению вязкости реакционной смеси [2].

Количественная оценка влияния комплексообразователей на реакцию резорцинов возможна с применением кинетического анализа реакций. Разработанный в ТПИ метод [3,4] использован для описания кинетики реакции оксиметилирования (РО) для трех- и четырехкомпонентных (резорцины, формальдегид, комплексообразователь, вода) систем. При трехкомпонентных реакционных системах данный метод позволил предложить также механизм реакции [5]. Но в случае более сложных систем этот кинетический метод, основывающийся на определении скорости расходования только одного компонента (формальдегида), является недостаточным и его целесообразно сочетать со спектроскопическими методами.

При помощи спектров ЯМР ^{13}C изучена структура поликонденсатов из резорцина и формальдегида, полученных в присутствии комплексообразователя - ϵ -капролактама [6]. Методом

ПМР исследовано протекание реакций в системе, состоящей из резорцина, ϵ -капролактама, формальдегида и воды, как без NaOH, так и в присутствии его [7]. Подобные данные о системах, содержащих вместо ϵ -капролактама ацетон, отсутствуют.

Ацетон реагирует с формальдегидом только в щелочной среде с образованием моно- или диметилолацетона, но возможно и образование циклических соединений [8]. Реакция ацетона с резорцином протекает предпочтительно в кислой среде [2].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования кинетики PO резорцина в присутствии ацетона в водном растворе и характеристика методом ПМР совокупности протекающих в четырехкомпонентной системе реакций.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли резорцин (Р), 35,4 %-ный водный раствор формальдегида (ФА), изготовленный деполимеризацией параформа, и ацетон (АЦ).

Опыты оксиметилирования резорцина проводили при 50 °С. За ходом реакции следили по изменению содержания карбонильной группы в реакционной смеси во времени гидроксиламинным методом. Контрольные опыты измерения содержания ФА проведены димедонным методом. Доказано, что в условиях опытов PO содержание ацетона в течение реакции не изменяется.

Для некоторых реакционных смесей были сняты спектры ПМР^I (спектрометр TESLA BS 487 C с рабочей частотой 80 МГц) в растворе $(CD_3)_2CO$. Химические сдвиги определены от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана.

Так как изменение содержания непрореагировавшего ФА в исследуемой системе описывается реакцией первого порядка, эффективную константу скорости K_{ef} для каждого опыта рассчитали методом линейной регрессии из зависимости логарифма концентрации ФА от времени. В опытах варьировали исходные молярные соотношения компонентов системы $\rho_n(P:ФА) = 1-2,5$, $\rho_0(P:АЦ) = 1-4$ и $\tau_0(P:вода) = 0,0625-0,325$.

^I Спектры ПМР сняты Л.В. Ведерниковой и Х.П. Оя.

Обсуждение результатов. Результаты опытов выражены как функция эффективной константы скорости реакции k_{ef} от молярных соотношений компонентов уравнением для четырехкомпонентных систем [4]:

$$k_{ef} = k (p_0 - K_a) (q_0 - K_a') (m_0 - K_a'') = \text{крст.} \quad (I)$$

Экспериментально найденные k_{ef} подвергались регрессионному анализу для нахождения значений коэффициентов в модельном уравнении. Для выбора первых приближений использовался разработанный нами графический метод [4]. Применялась методика нелинейного регрессионного анализа с использованием оценок по методу наименьших квадратов [9]. Для минимизации функции $M = \sum (k_{ef \text{ расч.}} - k_{ef \text{ эксперим.}})^2$ использован метод Ньютона. Критерием останова было уменьшение остаточной дисперсии на двух последующих итерациях менее чем на 1×10^{-4} . При остаточной дисперсии 0,0152 для коэффициентов уравнения (I) получены следующие значения:

$$k = 0,0646 \text{ час}^{-1}, K_a = -2,38, K_a' = -0,86, K_a'' = -0,0674.$$

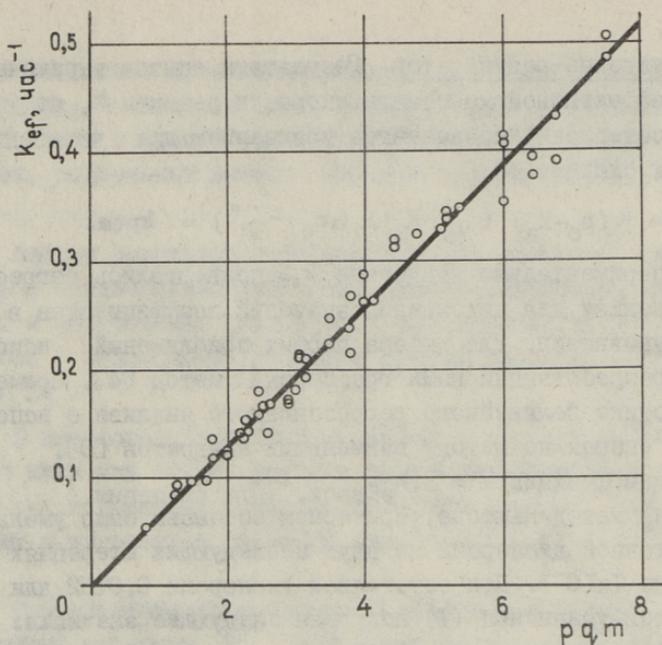
Приближенные индивидуальные доверительные интервалы для коэффициентов при уровне значимости $\alpha = 5\%$:

$$k = 0,0646 \pm 0,0032 \text{ час}^{-1}, K_a = -2,38 \pm 0,187, \\ K_a' = -0,86 \pm 0,0442, K_a'' = -0,0674 \pm 0,0044.$$

После оценивания коэффициентов модели осуществлялась проверка адекватности полученных уравнений регрессии по критериям Фишера. На уровне значимости $\alpha = 5\%$ полученная модель адекватна.

На фиг. I представлена зависимость k_{ef} от молярных соотношений компонентов реакционной смеси (по уравнению (I)).

Интересно сравнивать значение характерной константы скорости k в уравнении (I), равной $0,0646 \text{ час}^{-1}$, с той же константой для реакционных систем, содержащих в качестве комплексообразователя вместо ацетона ϵ -капролактam (КЛ). Для оксиметилирования резорцина в присутствии КЛ при 50°C найдено значение $k = 0,0540 \text{ час}^{-1}$ [10]. Очевидно, нет существенной разницы во влиянии ацетона и ϵ -капролактама на скорость оксиметилирования резорцина.



Фиг. 1. Зависимость k_{ef} от молярных соотношений компонентов реакционной смеси (по уравнению (1)).

Протекание реакций в системах Р-АЦ-ФА-вода изучалось также с помощью спектров ПМР.

В качестве примера на фиг. 2 приведены некоторые спектры в характерной области для реакционной смеси, в которой ацетон по отношению к резорцину использовался в избытке, чтобы более явно отразилось его влияние на реакцию. Опыт проводился в D_2O (раствор формалина приготовлен деполимеризацией параформа в тяжелой воде) при $50^\circ C$.

Сигналы метиленовых протонов различных форм непрореагировавшего ФА находятся в области 4,90–4,71 м.д., сигналы оксиметилрезорцинов (ОМР) охватывают область 4,63–4,50 м.д., а сигналы при 3,90–3,50 м.д. соответствуют метиленовым мостикам в продуктах поликонденсации.

Из фиг. 2 видно, что параллельно образованию ОМР в реакционной смеси происходит реакция поликонденсации, и через 24 часа основная часть ФА уже связана в продукты поликонденсации. По изменениям интенсивности полос 4,78–4,79 м.д. и 4,84–4,89 м.д. можно предполагать уменьшение относитель-

ной доли метилентгликоля и увеличение доли полиоксиметиленовых цепей среди непрореагировавших форм ФА.

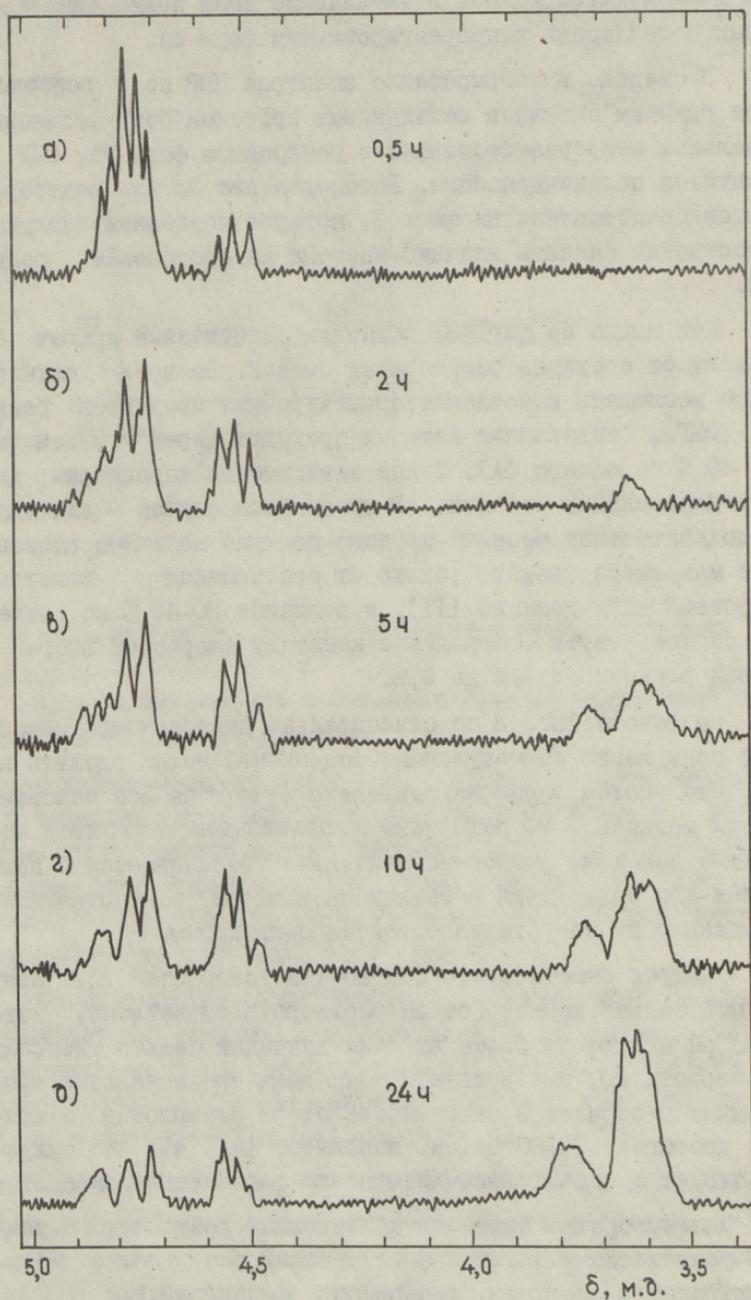
Проведено интегрирование спектров ПМР по основным трем группам сигналов метиленовых протонов без уточнения отдельных непрореагировавших с резорцином форм ФА, ОМР и продуктов поликонденсации. Распределение ФА для некоторых опытов представлено на фиг. 3, которое позволяет полуква-личественно оценить влияние ацетона на протекание реак-ций.

Как видно из фиг. 3, общая характеристика кривых не зависит от составов реакционных смесей. Во всех случаях можно наблюдать накопление промежуточных продуктов реак-ции (ОМР), содержание которых проходит через максимум (30-40 % от общего ФА). Такие зависимости характерны для последовательных реакций. В простейшем случае - для двух последовательных реакций первого порядка величина назван-ного максимума зависит только от соотношения констант скоростей двух реакций [11], и величине 30-40 % по расче-там соответствует соотношение констант скоростей второй и первой реакции от 1,4 до 0,8.

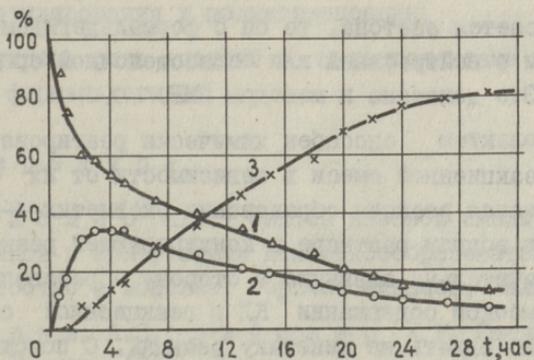
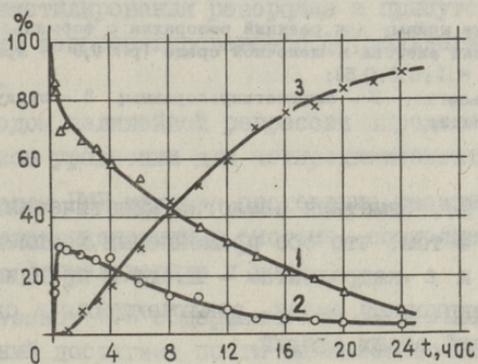
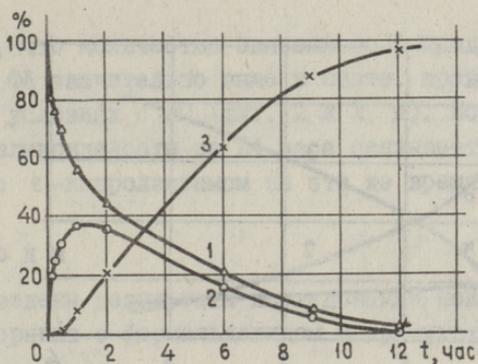
На основе фиг. 3 по относительно постоянному макси-муму содержания промежуточных соединений можно сделать вы-вод, что ацетон примерно одинаково влияет на обе основные стадии реакции - РО резорцина и поликонденсацию. Хотя тор-мозящее действие ацетона значительно увеличивается с повы-шением его содержания в реакционной смеси, относительное торможение на обе стадии остается одинаковым.

Следует отметить, что соотношение скоростей двух стадий реакций сильно зависит от pH раствора. Нами найдено, что сдвиг pH в сторону более высоких значений сильно увеличивает скорость РО, в результате чего доля оксиметильных про-изводных резорцина в зависимости от pH раствора в макси-муме достигает 80-90 % (см. например, фиг. 4), что свиде-тельствует о значительном изменении соотношения скоростей.

Целесообразно сравнить приведенные результаты с ран-ними результатами исследования реакции резорцина с фор-мальдегидом в системах, содержащих ϵ -капролактан [7], где также отмечено прохождение содержания ОМР через мак-



Фиг. 2. Спектры ПМР реакционной смеси резорцин-ацетон-
-формальдегид- D_2O (1:2:0,5:2) при $50^\circ C$ в $(CD_3)_2CO$.



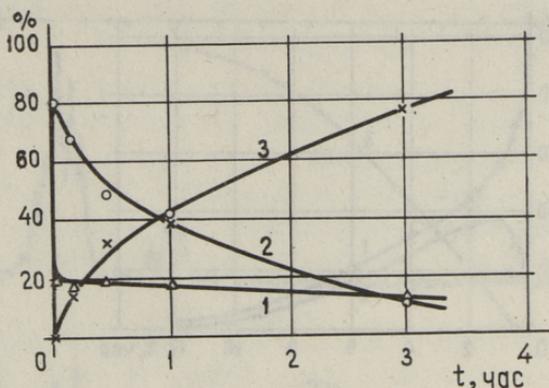
Фиг. 3. Кинетические кривые для реакций резорцина с формальдегидом в присутствии ацетона при 50°C :

1 - формальдегид; 2 - оксиметилрезорцины;

3 - продукты поликонденсации.

а) Р:АЦ:ФА = 1:0,5:0,5; б) Р:АЦ:ФА = 1:1:1;

в) Р:АЦ:ФА = 1:2:0,5.



Фиг. 4. Кинетические кривые для реакций резорцина с формальдегидом в присутствии ацетона в щелочной среде ($\text{pH} = 9,0$) при 50°C (Р:АЦ:ФА = 1:0,5:0,5):
 1 - формальдегид; 2 - оксиметилрезорцины; 3 - продукты поликонденсации.

симум (около 40 %). Заметная аналогия кинетических кривых свидетельствует о том, что оба применяемых комплексообразователя — ацетон и ϵ -капролактан — имеют в принципе одинаковую роль в реакционной смеси, заключающуюся в одинаковом торможении реакций обеих стадий.

Необходимо указать также на некоторые различия этих комплексообразователей.

Что касается ацетона, то он с формальдегидом, а также с резорцином в нейтральной или слабощелочной среде не реагирует. Это доказано и методом ПМР.

ϵ -капролактан способен химически реагировать с компонентами реакционной смеси в зависимости от их соотношения. Равновесная реакция образования оксиметил- ϵ -капролактама (МКЛ) в водном растворе в конкурирующей реакции с резорцином значительно сдвинута в сторону образования МКЛ при более высоком содержании КЛ в реакционной смеси, и может заметно влиять на кинетику реакций. С помощью спектров ПМР было установлено, что при молярном соотношении КЛ:Р = 2:1 после 24 часов при 50°C 50 % от исходного ФА связано в МКЛ, что существенно замедляет реакцию поликонденсации. При этом МКЛ становится основным донором ФА. Нуж-

но отметить, что количество связанного в продуктах поликонденсации ФА значительно выше в опыте, проведенном в аналогичных условиях с АЦ (фиг. 2 и 3, в). Если в случае ацетона в поликонденсаты за 24 часа связывается 76 % ФА, то в опыте с ϵ -капролактамом за это же время только 43 %.

В ы в о д н ы

1. Приведены результаты исследования некаталитической реакции резорцина с формальдегидом в присутствии ацетона при 50 °С.

2. Определены экспериментальные константы скорости реакции оксиметилирования резорцина в присутствии ацетона по содержанию непрореагировавшего формальдегида в реакционной смеси.

3. Методом нелинейной регрессии определены константы в кинетическом уравнении для четырехкомпонентных систем.

4. Методом ПМР изучено протекание реакций оксиметилирования и поликонденсации в системе, состоящей из резорцина, ацетона, формальдегида и воды.

5. Показано, что содержание промежуточных оксиметильных соединений достигает почти одинакового максимума независимо от соотношения компонентов реакционной смеси, что свидетельствует о примерно равном соотношении скоростей реакций оксиметилирования и поликонденсации.

6. Обсуждена роль ацетона и ϵ -капролактама в реакции резорцина с формальдегидом.

Л и т е р а т у р а

1. К и й с л е р К.Р. Синтез клеевой смолы на базе алкилрезорцинов в присутствии комплексообразователей. Симп. ООН по разработке и использ. горючих сланцев, Таллин, 1968.

2. А а р н а А.Я., К и й с л е р К.Р. Смола ДФК и ее применение. Таллин, 1961.

3. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.А. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 311, с. 17-31.

4. Кийслер К.Р., Сиймер К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 311, с. 33-41.
5. Кийслер К.Р., Старкопф Ю.А., Рейспере А.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 41-49.
6. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1974, № 356, с. 93-106.
7. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 21-29.
8. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М., 1957, с. 258.
9. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М., 1973, с. 429.
10. Сиймер К.Ю., Кийслер К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973, № 332, с. 103-114.
11. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1969, с. 196.

K. Siimer, I. Kurvits, A. Reispere

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation XIII

Influence of Acetone on the Reaction of Resorcinol with Formaldehyde

Summary

The kinetics of non-catalytic hydroxymethylation reaction in a four component system containing resorcinol, acetone, formaldehyde and water at 50 °C has been investigated. Using the regression analysis the coefficients for the model equation have been calculated. By means of PMR spectroscopy the course of the reaction has been studied at the different amounts of acetone in the reaction mixture. In all cases the maximum quantity of the intermediate compounds - hydroxymethylresorcinols does not exceed 30 - 40 per cent. The influence of acetone and ϵ -caprolactam on the hydroxymethylation reaction of resorcinol has been compared and discussed.

УДК 547.28I.I+547-3I8+547.422.22:54I.I27.2

К.Р. Кийслер, Р.Л. Карус

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XIV

Реакция формальдегида с капролактамом
и этиленгликолем

В предыдущем сообщении [1] сравнивалось влияние разных растворителей (оксибензол, вода и этиленгликоль) на реакцию оксиметилирования (PO) капролактама в трехкомпонентных системах. PO капролактама во всех растворителях рассматривалась как псевдомолекулярная, протекающая по первому порядку по формальдегиду. Было показано, что при малых значениях молярных соотношений экспериментальная константа скорости (k_{ef}) линейно зависит от исходных молярных соотношений компонентов в системе. В отличие от других растворителей k_{ef} в этиленгликоле в изученном диапазоне не зависела от соотношения растворителя к формальдегиду. Скорость PO в этиленгликоле была значительно меньшей, чем в других растворителях и PO в этиленгликоле [1] изучалась только в начальной стадии реакции. Низкая скорость реакции в этиленгликоле объясняется, видимо, образованием полуформалей между спиртом и формальдегидом [2].

Целью настоящей работы являлось изучение PO капролактама до более глубокой степени реакции и выяснение роли этиленгликоля в реакции.

Экспериментальная часть настоящей работы проводилась по ранее использованной методике [1]. Реактивы подготавливались аналогично. Метиллкапролактамам приготовили по описанному [3] способу. Все опыты проводились при температуре 60 ± 1 °C продолжительностью 1000–1500 часов. За ходом реакции следили по изменению содержания формальде-

гида в реакционной смеси. Формальдегид определялся при помощи гидроксиламина.

Использовались концентрации компонентов (моль/л) в следующих пределах:

формальдегид	0,3-2,4
капролактam	0,5-7,5 и
этиленгликоль	3,0-16,2,

которым **соответствует** следующие молярные соотношения:

$$n_0 = 2,5-30, \quad m_0 = 0,03-2,5, \quad p_0 = 1-10,$$

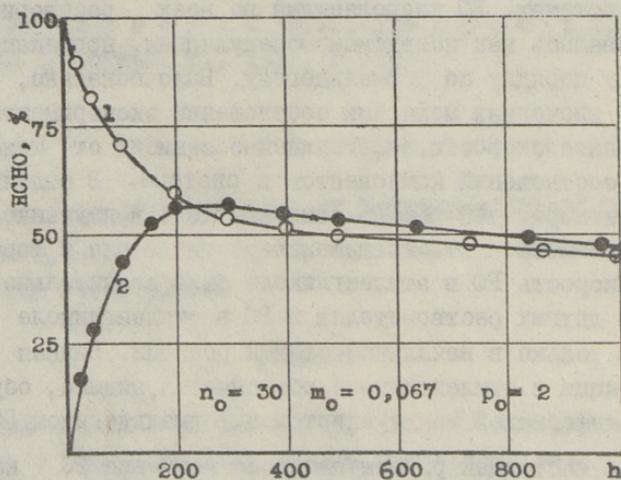
$$n_0 = \frac{[L]_0}{[A]_0}, \quad m_0 = \frac{[S]_0}{[L]_0}, \quad p_0 = \frac{[S]_0}{[A]_0},$$

где A - формальдегид;

S - капролактam;

L - этиленгликоль;

$[X]_0$ - начальная концентрация компонента X.

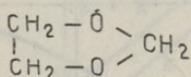


Фиг. 1. Реакция формальдегида с капролактamом и этиленгликолем (1); реакция разложения метилолкапролактама (2).

Некаталитическая P_0 капролактама в этиленгликоле является обратимой реакцией. Параллельно с основной реакцией формальдегид реагирует в исследуемых условиях также с растворителем. На фиг. 1 приведены типичная кинетическая кривая P_0 капролактама в этиленгликоле и кинетическая кривая разложения метилолкапролактама. Количество освободив-

шегося при разложении метилолпропанола формальдегида проходит через максимум, после чего количество формальдегида в системе начинает уменьшаться. В изученном диапазоне формальдегид реагирует с этиленгликолем с одинаковой скоростью как при образовании, так и при разложении метилолпропанола.

Контрольные опыты показали, что этиленгликоль реагирует с формальдегидом и в двухкомпонентной системе, причем продуктом реакции является циклический ацеталь-диоксолан [4]:



Образование диоксолана в пределе молярных соотношений $n_0 = 5-30$ происходит по реакции первого порядка с константой скорости $k = 1, 1 \times 10^{-4}$, h^{-1} . В трехкомпонентной системе в присутствии пропанола образование циклического ацетала является псевдомолекулярной по формальдегиду. Экспериментальная константа скорости зависит от молярного соотношения m_0 , однако не зависит от n_0 (фиг. 2).

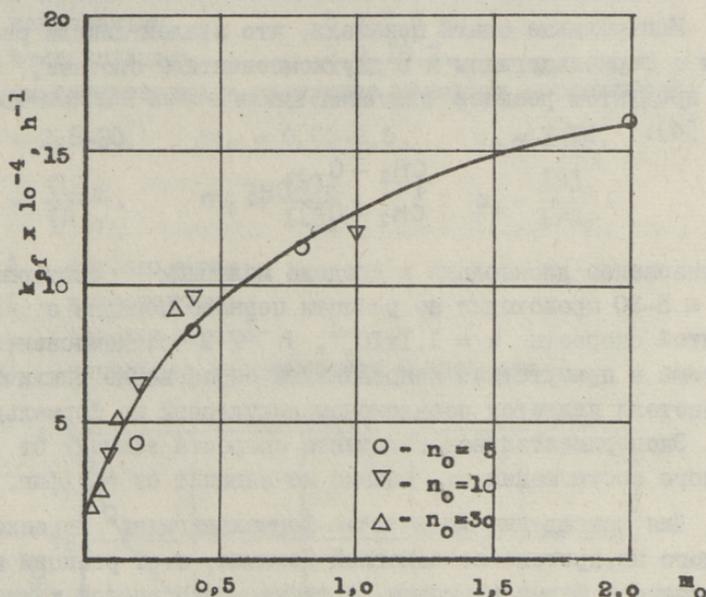
Для нахождения количества формальдегида, израсходованного на протекание основной реакции, т.е. реакции пропанола с формальдегидом, а также равновесной концентрации формальдегида вводилась поправка, учитывающая ошибку от протекания побочной реакции (фиг. 3). При этом предполагалось, что в трехкомпонентной системе после достижения равновесной РО пропанола формальдегид расходуется только на реакцию с этиленгликолем, и эта реакция не влияет на ход реакции пропанола с формальдегидом.

Наблюдаемая константа равновесия по формальдегиду (K_H) рассчитывалась как соотношение равновесных концентраций связанного формальдегида, т.е. метилолпропанола (Р) к свободному формальдегиду. K_H зависит от молярного соотношения m_0 , однако не зависит от молярного соотношения n_0 :

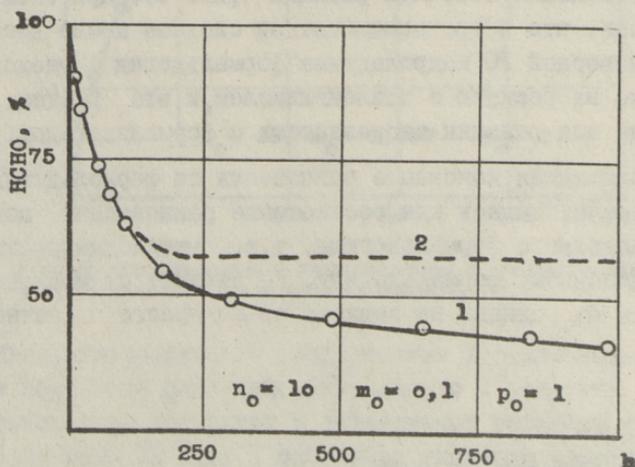
$$K_H = \frac{[\bar{P}]}{[\bar{A}]} = K_m, \quad (I)$$

где $K = 6,25$ и $m = m_0 + 0,04$.

Так как была найдена линейная зависимость между расходуемым на реакцию капролактама с формальдегидом количеством формальдегида и временем $\lg ([A] - [\bar{A}]) / \text{время}$, то сумма констант скорости прямой и обратной реакций высчитывалась для обратимой реакции первого порядка. Сумма кон-



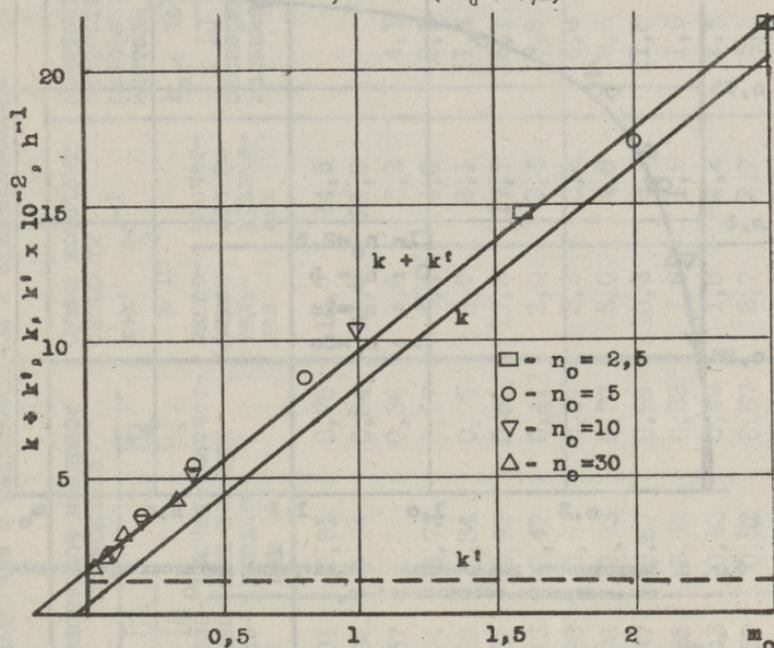
Фиг. 2. Зависимость константы скорости реакции формальдегида с этиленгликолем от молярного соотношения m_0 .



Фиг. 3. Реакция формальдегида с капролактамом и этиленгликолем (1); реакция формальдегида с капролактамом (расчетная) (2).

стант скорости $k+k'$, также как и K_H , зависит от молярного соотношения m_0 , однако не зависит от n_0 (фиг. 4):

$$k + k' = 8,06 \cdot 10^{-2} (m_0 + 0,2) \quad (2)$$



Фиг. 4. Зависимость константы скорости реакции формальдегида с капролактамом от молярного соотношения m_0 .

Зная K_H и $k+k'$, рассчитали k и k' (фиг. 4):

$$k = 8,06 \cdot 10^{-2} (m_0 + 0,04),$$

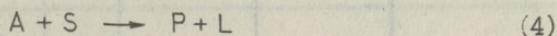
$$k' = 1,29 \cdot 10^{-2}.$$

Основные экспериментальные данные приводятся в табл. I

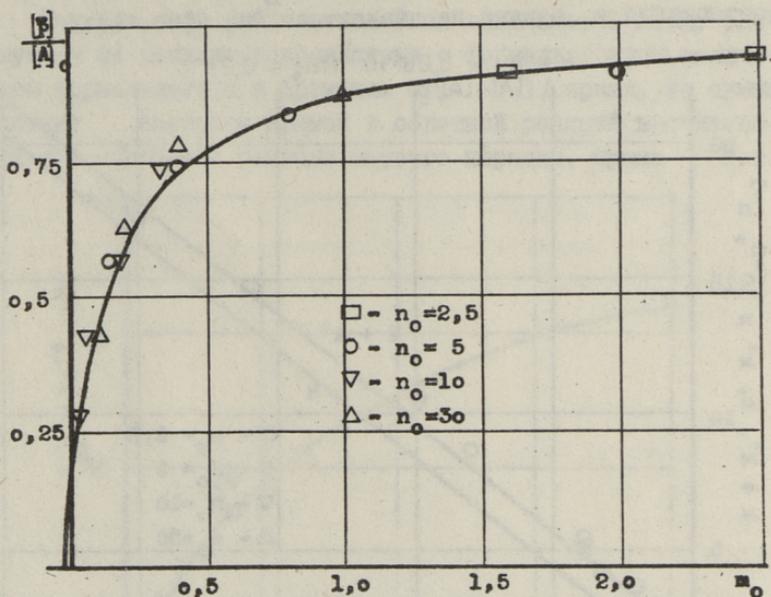
Уравнение (I) можно записать в виде

$$K = \frac{1}{m} \cdot \frac{[\bar{P}]}{[\bar{A}]} = \frac{[\bar{P}] [L]}{([A]_0 - [\bar{P}]) ([S]_0 - [\bar{P}])}. \quad (3)$$

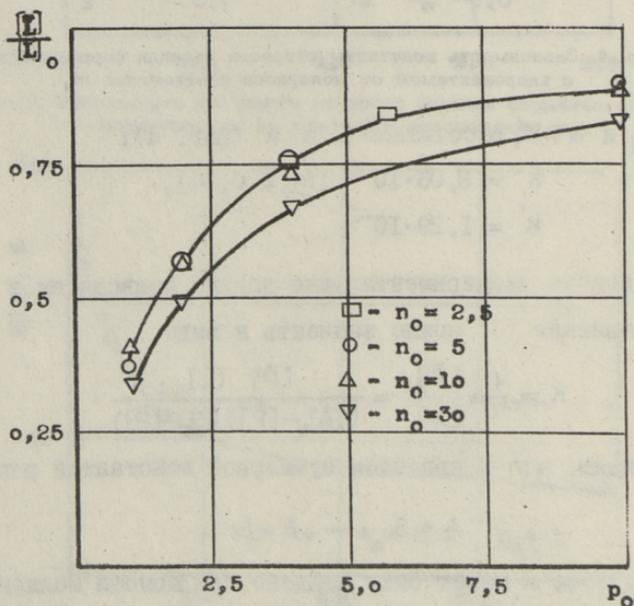
Увидим, что K является суммарной константой равновесия реакции



Значение K может быть найдено при помощи молярного соотношения m_0 , не зная равновесных концентраций S и L . За-



Фиг. 5. Зависимость равновесных концентраций метилкапролактама от молярного соотношения m_0 .



Фиг. 6. Зависимость равновесных концентраций этиленгликоля от молярных соотношений r_0 и r_0 .

Характеристика реакции формальдегида с капролактамом и этиленгликолем

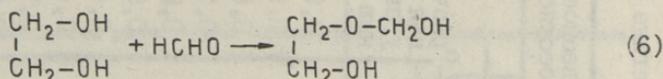
№ опыта	Исходные концентрации компонентов				Равновесное молярное соотношение		Сумма констант скорости $k+k^{-1} \times 10^{-2}$	Константа скорости образования ацетала $k_{ef} \times 10^{-4}$ экспериментальная
	в молярных соотношениях				$\frac{[P]}{[A]}$ экспериментальная	$\frac{[L]}{[L]_0}$ расчетная по уравнению (5)		
	n_0	m_0	p_0	моль/литр.				
				$[A]_0$	$[S]_0$	$[L]_0$	$\frac{[L]}{[L]_0}$ расчетная	расчетная по уравнению (2)
1	2,5	1,6	4	1,70	6,77	4,23	0,91	14,7
2	2,5	2,5	6,25	1,21	7,56	3,02	0,94	21,7
3	5	0,2	1	2,39	2,38	11,92	0,57	3,6
4	5	0,4	2	1,91	3,81	9,54	0,74	5,4
5	5	0,8	4	1,36	5,45	6,82	0,83	8,7
6	5	2,0	10	0,73	7,34	3,67	0,91	17,3
7	10	0,1	1	1,42	1,42	14,16	0,43	2,4
8	10	0,2	2	1,23	2,46	12,33	0,63	3,2
9	10	0,4	4	0,98	3,92	9,8	0,78	5,0
10	10	1,0	10	0,61	6,06	6,06	0,87	10,3
11	30	0,033	1	0,54	0,54	16,18	0,28	1,6
12	30	0,067	2	0,51	1,02	15,31	0,43	2,2
13	30	0,133	4	0,46	1,85	13,82	0,57	2,7
14	30	0,33	10	0,36	3,58	10,72	0,74	4,1
								14,5
								21,8
								3,2
								4,8
								8,1
								17,7
								2,4
								3,2
								4,8
								9,7
								1,9
								2,2
								2,7
								4,3

зависимость между равновесной концентрацией и константой равновесия метилокапролактама выражается через молярные соотношения следующим образом (фиг. 5):

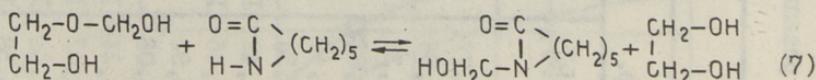
$$\frac{[\bar{P}]}{[A]_0} = K_m \frac{[A]_0 - [\bar{P}]}{[A]_0} = \frac{K_m}{K_m + 1} \quad (5)$$

Количество $[L]$ в системе всегда меньше $[L]_0$, причем $[L]$ зависит от молярных соотношений p_0 и n_0 (фиг. 6). Можно предполагать, что $[L]$ определяется, с одной стороны, ассоциацией самого этиленгликоля в системе и, с другой стороны, взаимодействием этиленгликоля как с капролактамом, так и с формальдегидом.

Первичным продуктом реакции этиленгликоля, как спирта и формальдегида, является полуацеталь [4]. В изученных нами условиях молярное соотношение n_0 было достаточно большим, так что во всех опытах формальдегид предположительно был связан с этиленгликолем в полуацеталь:



Таким образом, в реакции (4) формальдегид в действительности участвует в виде полуацетала этиленгликоля, и роль этиленгликоля в реакции объясняется следующим образом:



Представленные выше данные об образовании циклического ацетала по мономолекулярной реакции подтверждают, что формальдегид предварительно связывается с этиленгликолем в полуацеталь. На реакцию этиленгликоля с формальдегидом влияет также капролактан. Это подтверждается зависимостью константы скорости образования циклического ацетала от количества капролактама (фиг. 2).

В ы в о д ы

I. Исследована реакция капролактама с формальдегидом в этиленгликоле при 60 °С в широком диапазоне концентраций в длительных опытах (1000–1500 ч).

2. Найдено, что реакция является обратимой. Представлена схема реакции, по которой формальдегид участвует в реакции в виде полуацетала этиленгликоля.

3. Константы равновесия реакции выведены через молярные соотношения компонентов.

4. Показано, что параллельно с основной реакцией протекает реакция формальдегида с этиленгликолем, продуктом которой является циклический ацеталь.

Л и т е р а т у р а

1. К и й с л е р К.Р., Р е й с п е р е А.Р., С и й м е р К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1973, № 332, с. 115-125.

2. R a f f, R.A.V., S i l v e r m a n, B.H. - Can. J. Chem., 1951, p. 857.

3. К и й с л е р К.Р., К р и с т ь я н с о н П.Г., С и й р а к М.А., С и й м е р К.Ю., Р е й с п е р е А.А. Авторск. свидетельство № 285927 - Бюлл. изобретений, 1970, № 34.

4. У о к е р Дж. Ф. Формальдегид. М., Изд-во хим. литерат., 1957, с. 230-235.

K. Kiisler, R. Karus

Non-Catalytic Reaction of Hydroxymethylation XIV

Reaction of Formaldehyde with Caprolactam and Ethylene Glycol

Summary

The reaction of caprolactam with formaldehyde in ethylene glycol has been studied at 60 °C, in the wide range of concentrations and using prolonged reaction times (1000 to 1500 h). The reaction was found to be reversible. According to the proposed reaction scheme, formaldehyde reacts as hemiacetal of ethylene glycol. Equilibrium constant of the reaction is expressed using mole ratio method. In parallel to the main reaction, the side reaction of formaldehyde with ethylene glycol with formation of the cyclic acetal - dioxolane, occurs.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение УП

Влияние различных катализаторов на химическую
структуру резорцин-формальдегидной смолы

Кинетика реакции поликонденсации резорцина (Р) с формальдегидом (ФА) подробно изучена в различных условиях и в присутствии различных катализаторов. Относительно мало изучена химическая структура полученных поликонденсатов, особенно таких смол, которые синтезированы в присутствии катализаторов [1].

В данной работе изучается влияние катализаторов на химический состав растворимых резорцин-формальдегидных смол методом ^{13}C ЯМР. Методом ^{13}C ЯМР высокого разрешения в твердых телах оценивается изомерный состав резорциновых смол после их полного отверждения с параформальдегидом.

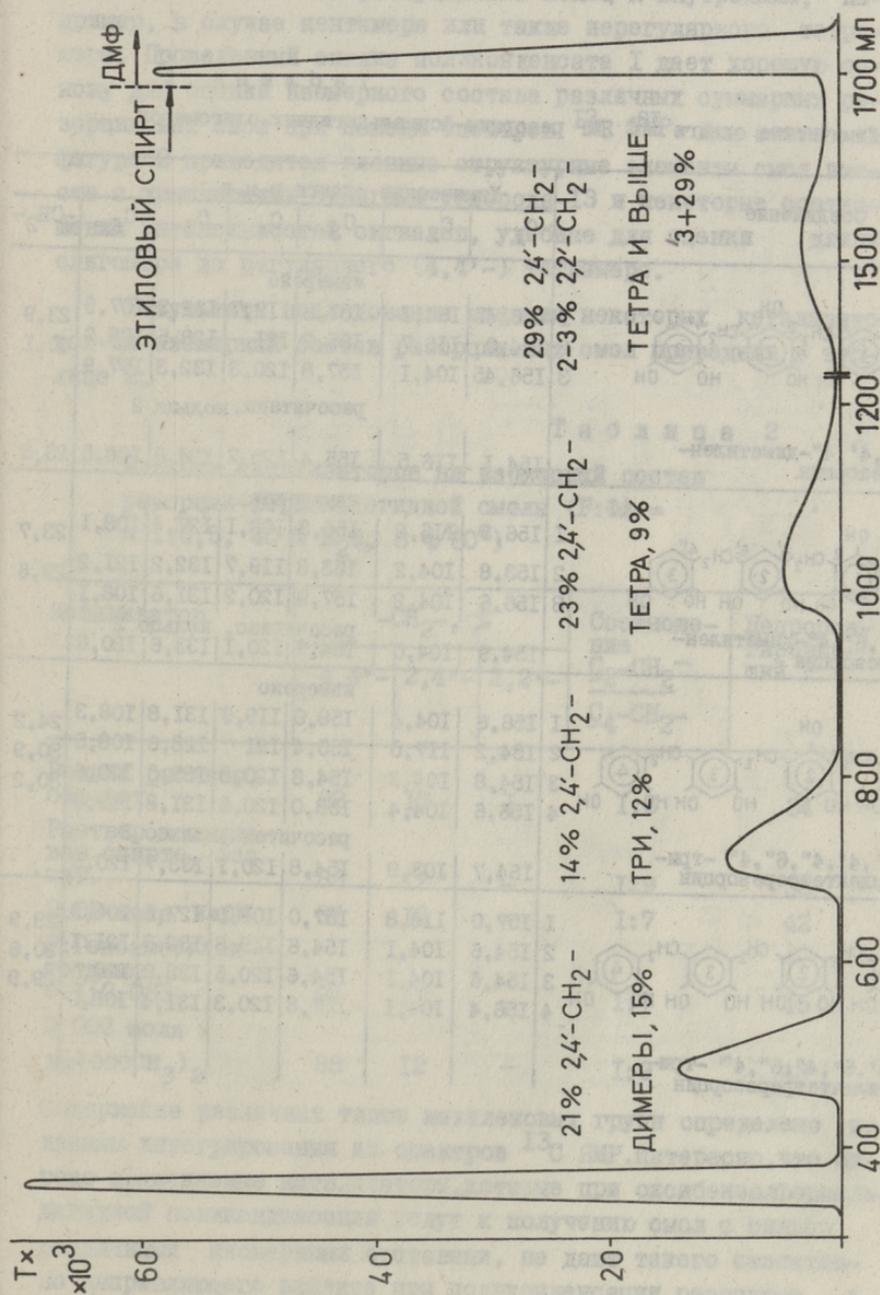
Экспериментальная часть. Поликонденсаты Р:ФА = 1:0,5 приготовлены в водном растворе (40 % воды от Р) при 80 °С в течение 8 часов: 1 – без применения катализатора, 2 и 3 – с NaOH и $\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2$ соответственно, 4 – из Р и гексаметилентетрамина (ГМТ) в водном растворе, 5 – из Р и ФА в растворе этилового спирта (40 % спирта от Р). Модельный поликонденсат 1 подвергался полному структурному анализу с применением препаративной хроматографии на полидекстрановом геле Сефадекс LH-20, как описано в [2]. Химический состав хроматографических фракций определен при помощи ^{13}C ЯМР спектров двойного резонанса, снятых в пиридиновых растворах на спектрометре Брукер СХР-200 со сверхпроводящим магнитом. Спектры суммарных смол сняты в чистом виде без

применения растворителя на Брукер WH-90. Химические сдвиги рассчитаны от ТМС.

Смолы отверждались с параформальдегидом (конечное молярное соотношение Р:ФА = 1:1,2) под следующим режимом: три дня при комнатной температуре и дополнительно от 3 до 5 дней при 40 °С. Измельченным пробам сняли ^{13}C ЯМР спектры высокого разрешения в твердой фазе на Брукер СХР-200, применяя датчик, построенный в Институте кибернетики АН ЭССР.

Обсуждение результатов. На фиг. 1 приведена гелевая хроматограмма поликонденсата I, материальный баланс хроматографирования и степень замещения в положении 2 резорцинового кольца между двумя гидроксильными группами, выраженная содержанием 2,4'- и 2,2'-метиленовых соединительных групп в отдельных фракциях. Содержания 2,4'- и 2,2'-метиленов найдены из спектров ^{13}C ЯМР как процент от всех метиленов во фракции, используя данные интегрирования при 29-30 (4,4'- CH_2 -), 23-24 и 18 м.д. Видно, что во всех фракциях преобладает 4,4'-замещение. Количество 2,4'-метиленов распределяется между фракциями неравномерно и увеличивается с повышением молекулярной массы. Химический сдвиг, соответствующий 2,2'-метилену, появляется лишь в спектре последней хроматографической фракции и может частично быть связан с трехкратно замещенным резорциновым кольцом, указывая на разветвление в цепи олигомера. Доля разветвленных колец не превышает 6-10 % от всего связанного Р в смоле.

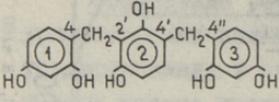
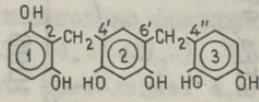
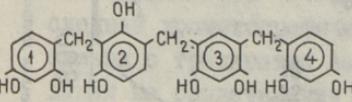
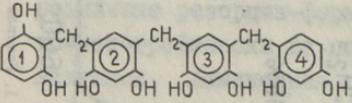
В одной из наших предыдущих работ [3] идентифицированы различные резорцин-формальдегидные олигомеры, выделенные хроматографически из поликонденсата Р с N-оксиметилкапролактамом. Химические сдвиги углерода- ^{13}C приведены для 4,4'- и 2,4'-димера, 4,4',6',4'' тримера и 4,4',6',4'',6''',4'''' - тетрамера. В настоящей работе анализ поликонденсата I добавляет к этим олигомерам еще 4 соединения, химические сдвиги которых приводятся в таблице I. Основой идентификации этих соединений являются расчеты по инкрементам химических сдвигов углерода- ^{13}C простых эталонных соединений и димерных резорцин-формальдегидных олигомеров. Точное определение всех структур, содержащих 2-замещенное кольцо, связано с трудностями из-за большого числа возможных изомеров и низкого со-



Фиг. 1. Гелевая хроматограмма поликонденсата 1 (Р:ФА = 1:0,5 в Н₂О, 8 п/80 °С).

Таблица I

Химические сдвиги ^{13}C ЯМР резорцин-формальдегидных олигомеров

Соединение	Химические сдвиги в м.д.							
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$-\text{CH}_2-$	
 <p>4,2',4',4''-диметилен-трирезорцин</p>	I 2 3	I56,45 I54,0 I56,45	I04,1 II6,7 I04,1	измерено I57,8 I55,2 I57,8	II9,7 I21 I20,3	I32,3 I28,5 I32,3	I07,9 I08,0 I07,9	23,9 30,1
		I54,1	II6,5	рассчитано, кольцо 2 I55,4	I20,7	I28,8	I08,5	23,5
 <p>2,4',6',4''-диметилен-трирезорцин</p>	I 2 3	I56,3 I53,8 I56,6	II6,2 I04,2 I04,2	измерено I56,3 I53,8 I57,9	I08,1 II9,7 I20,2	I27,4 I32,2 I31,6	I08,1 I21,2 I08,1	23,7 29,6
		I54,9	I04,0	рассчитано, кольцо 2 I54,9	I20,1	I33,6	I20,6	
 <p>4,2',4',4'',6'',4'''-три-метилентетрарезорцин</p>	I 2 3 4	I56,6 I54,2 I54,8 I56,6	I04,4 II7,0 I04,3 I04,4	измерено I58,0 I55,4 I54,8 I58,0	II9,9 I21 I20,8 I20,6	I31,8 I28,6 I32,5 I31,8	I08,3 I08,5 I20,6 I09,3	24,2 30,9 30,2
		I54,7	I03,9	рассчитано, кольцо 3 I54,8	I20,1	I33,7	I20,5	
 <p>2,4',6',4'',6'',4'''-три-метилентетрарезорцин</p>	I 2 3 4	I57,0 I54,6 I54,6 I56,4	II6,8 I04,1 I04,1 I04,1	измерено I57,0 I54,6 I54,6 I57,8	I08,0 II9,8 I20,5 I20,3	I27,5 I32,3 I33,0 I31,4	I08,0 I21,1 I20,5 I08,0	23,9 30,6 29,9

держания таких структур в смолах. Нет возможностей расчетным путем найти изменения в инкрементах углерода- ^{13}C при переходе от конечных резорциновых колец к внутренним, например, в случае пентамера или также нерегулярного тетрамера. Проведенный анализ поликонденсата I дает хорошую основу для оценки изомерного состава различных суммарных резорциновых смол при помощи спектров ^{13}C ЯМР. Для этого на фигуре 2 приводятся главные структурные элементы смол вместе с химическими сдвигами углерода- ^{13}C и некоторые соотношения интенсивностей сигналов, удобные для оценки длины олигомера до регулярного (4,4'-) тетрамера.

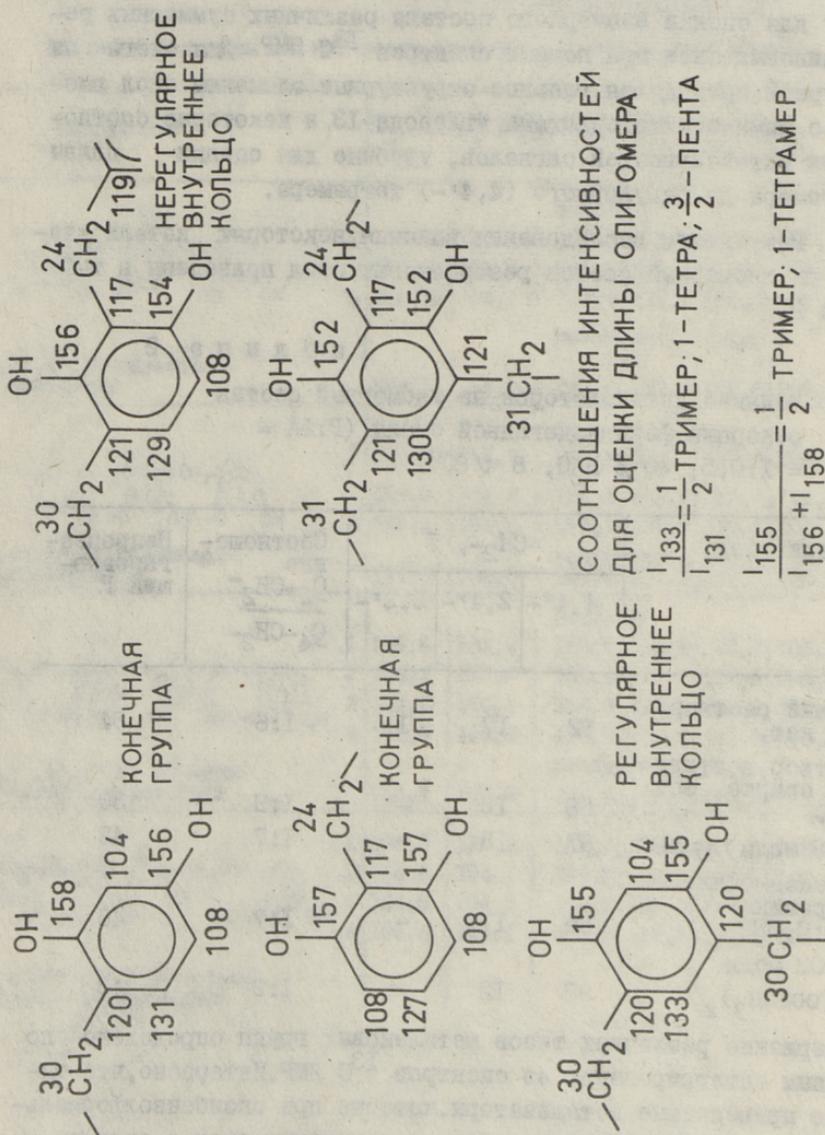
Результаты исследования влияния некоторых катализаторов на изомерный состав резорциновых смол приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Влияние катализаторов на изомерный состав
резорцин-формальдегидной смолы (Р:ФА =
= 1:0,5, 40 % H_2O , 8 ч/ 80°)

Катализатор	- CH_2 -, %			Соотношение $\frac{\text{C}_2\text{-CH}_2}{\text{C}_4\text{-CH}_2}$	Непрореагировавший Р
	4,4'-	2,4'-	2,2'-		
Водный раствор, без кат.	82	17	1	1:6	34
Раствор в этиловом спирте, без кат.	88	12	-	1:9	33
0,08 моля NaOH	87	13	-	1:7	42
Р:Гексаметилен-тетрамин = = 1:0,083	89	11	-	1:7	45
0,002 моля $\text{Mg}(\text{OCSH}_3)_2$	88	12	-	1:9	43

Содержание различных типов метиленовых групп определено по данным интегрирования из спектров ^{13}C ЯМР. Интересно, что широко применяемые катализаторы, которые при оксисбензолформальдегидной поликонденсации ведут к получению смол с сильно различными изомерными составами, не дают такого селективно направляющего эффекта при поликонденсации резорцина с

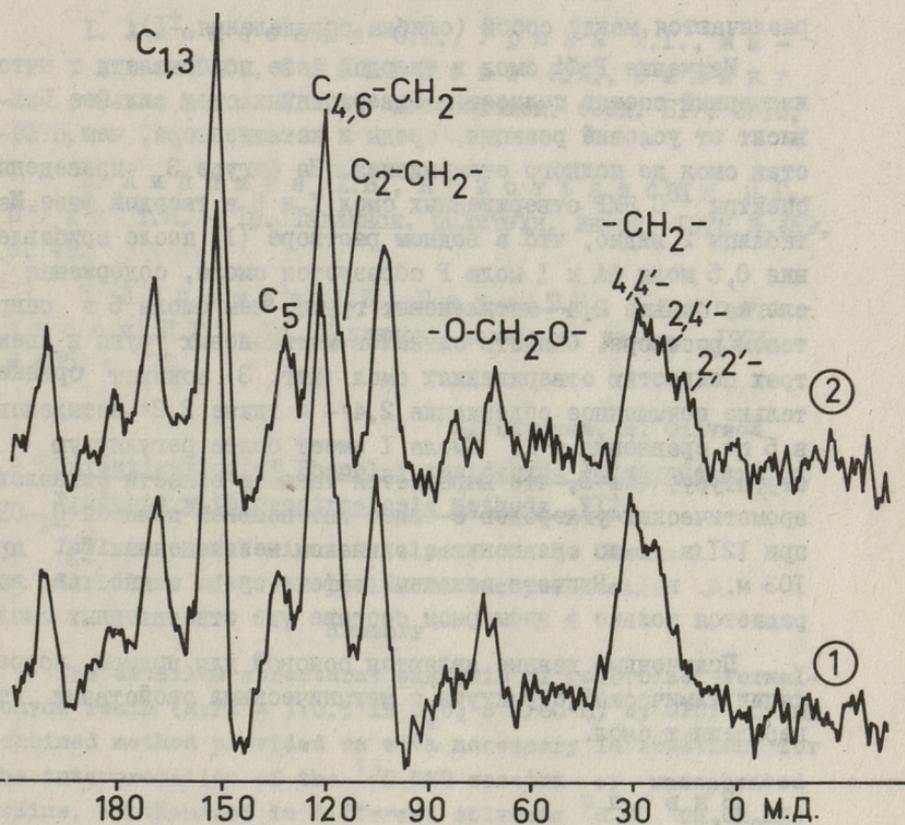


СООТНОШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ
 ДЛЯ ОЦЕНКИ ДЛИНЫ ОЛИГОМЕРА

$$\frac{I_{133}}{I_{131}} = \frac{1}{2} \text{ ТРИМЕР; 1-ТЕТРА; } \frac{3}{2} \text{ - ПЕНТА}$$

$$\frac{I_{155}}{I_{156} + I_{158}} = \frac{1}{2} \text{ ТРИМЕР; 1-ТЕТРАМЕР}$$

Фиг. 2. Характерные структурные элементы резорцинол-формальдегидных олигомеров. Химические сдвиги ^{13}C в м.д. от ТМС в растворе пиридина.



Фиг. 3. ^{13}C ЯМР спектры полностью отверженных резорцин-формальдегидных смол с конечными молярными соотношениями Р:ФА = 1:1,2; 1 - поликонденсат 1; 2 - поликонденсат 5.

формальдегидом, хотя различные катализаторы сильно влияют на кинетику реакции оксиметилирования и поликонденсации. Преобладает 4,4'-замещение. Степень замещения в положении 2 резорцинового кольца является относительно однородной по всей таблице. Подобные результаты получаются также при сравнении интенсивностей сигналов от замещенных углеродов 2 и 4. Так найдено приблизительное число замещений в положении 4 на одно 2-замещение. Эти результаты также мало различаются между собой (ошибка определения ± 1).

Изучение Р:ФА смол в твердой фазе показывает, что изомерный состав полностью отвержденных смол сильнее зависит от условий реакции, среды и катализатора, чем состав смол до полного отверждения. На фигуре 3 приведены спектры ^{13}C ЯМР отвержденных смол I и 5 в твердой фазе. Из таблицы 2 видно, что в водном растворе (I) после прибавления 0,5 моля ФА к I молю Р образуется смола, содержащая слегка больше 2,4'-метиленовых групп, чем смола 5 в спиртовом растворе. Область сигналов метиленовых групп в спектрах полностью отвержденных смол (фиг. 3) покажет сравнительно повышенное содержание 2,4'- и также 2,2'-метиленов в 5 по сравнению с I. Смола I имеет более регулярную структуру, чем 5, что выражается также в области сигналов ароматических углеродов с более интенсивной полосой $\text{C}_4\text{-CH}_2$ при 121 м.д. по сравнению с сигналом незамещенных C_2 при 103 м.д. в I. В итоге конечный эффект среды полностью выражается только в изомерном составе уже отвержденных смол.

Полученные данные являются основой для прямой корреляции химической структуры с механическими свойствами отвержденных смол.

В в о д н

1. Определением химического состава резорцин-формальдегидного поликонденсата Р:ФА = 1:0,5 до пентамеров методами гелевой хроматографии и спектроскопии ^{13}C ЯМР получены данные для оценки изомерного состава резорциновых смол по спектрам суммарных смол.

2. Изомерный состав неотвержденных смол относительно мало зависит от среды (H_2O , этиловый спирт) и применяе-

ных катализаторов (NaOH , ГМТ , $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2$). Степень замещения в положении 2 резорцина остается низким при молярных соотношениях $\text{Р:ФА} = 1:0,5$.

3. Впервые удалось исследовать отвержденные смолы и оценить их изомерный состав методом ^{13}C ЯМР в твердых телах.

Л и т е р а т у р а

1. Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Матюхина О.С., Стальнова М.А., Силинг М.И., Слоним И.Я. - Высокомолек. соед. Б17, 2616, 1975.

2. Липпмаа Х.В., Кристьянсон П.Г., Пехк Т.И. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 49.

3. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 73.

H. Lippmaa, A. Olivson

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods VII

Influence of Various Catalysts on the Chemical Structure of Resorcinol-Formaldehyde Resins

Summary

The detailed structural analysis of resorcinol-formaldehyde resin ($\text{R:FA} = 1:0,5$ in H_2O , 8 h/ 80°C) by GPC/ ^{13}C NMR combined method provided us with necessary information for the interpretation of the ^{13}C NMR spectra of unseparated resins, synthesized in different solvents (H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) and using various catalysts (NaOH , hexamethylenetetramine, $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2$). It was found that isomeric composition of uncured resins does not depend to any significant extent upon the catalyst used. The degree of substitution in the position 2 between the two hydroxyl groups in resorcinol ring stays low. The content of 2,4'-methylene groups does not exceed 10 - 18 % of all the methylenes present. The isomeric composition of the fully hardened resins was studied by means of high-resolution ^{13}C NMR in solids.

УДК 547.568.5:543.544.42

Т.К. Капс, А.А. Тынниссон

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение III

Об олигомерном составе продукта оксиметилирования фенола

Важной теоретической и прикладной проблемой при проведении реакции оксиметилирования (РО) фенола в щелочной среде является регулирование отношения орто- и паразамещений в ароматическом ядре фенола. При анализе продукта РО (молярное соотношение фенол (Ф):формальдегид (ФА) 1 : 1,4; катализатор NaOH) Спренглинг и Фримен [1] определили 10-15 % 2-метилолфенола (2-МФ) и 35-45 % 4-метилолфенола (4-МФ), что естественно, так как скорость образования 4-МФ в этих условиях в 1,2-1,5 раза превышает скорость образования 2-МФ [2-4]. В более концентрированной системе [3] соотношение соответственных констант скорости приближается к единице.

Систематические исследования влияния различных факторов - исходные молярные соотношения всех компонентов системы, выбор катализатора и растворителя, температура и т.д. - весьма малочисленны. Пээр [5], используя бумажную хроматографию, доказал, что при молярном соотношении Ф:ФА 1:0,1 при 30 °С соотношение орто- и паразамещения практически не изменяется, если молярное соотношение Ф:NaOH находится в пределах от 1:0,065 до 1:0,790, а при более высоких относительных концентрациях щелочи содержание 4-МФ резко увеличивается. Интересно отметить, что при молярных соотношениях Ф:NaOH, начиная с 1:0,8, наблюдается также резкое уменьшение скорости РО фенола [6]. Исследуя влияние различных катализаторов - гидроокисей металлов I и II групп - на соотношение орто- и паразамещений, Пээр установил,

что при ряде одновалентных металлов (Na, K, Li) это соотношение практически не изменяется. Гидроокиси двухвалентных металлов (Ba, Si, Cd, Mg), наоборот, характеризуются значительным орто-направляющим эффектом – гидроокись магния, например, в 1,45 раза активнее гидроокиси натрия.

Настоящая работа посвящена проблеме влияния молярного соотношения Ф:ФА на соотношение 2-МФ:4-МФ в продуктах РО.

Т а б л и ц а 1
Динамика изменения содержания 2-МФ в ходе конденсации

Время отбора пробы, мин.	Содержание 2-МФ (масс.%) в конденсате от исходного Ф, % при молярных соотношениях Ф : ФА				
	I:1,6	I:2,0	I:2,4	I:2,8	I:3,2
10	20,3	24,4	16,5	21,4	27,2
15	16,3	25,5	17,2	25,5	28,1
20	16,5	25,5	17,0	21,1	20,8
40	16,7	17,1	14,1	20,4	15,5
60	13,7	20,9	12,5	16,5	15,8
90	16,5	16,1	11,1	13,1	15,4
120	12,8	13,5	6,5	10,9	12,1

Т а б л и ц а 2
Влияние молярного соотношения Ф:ФА на соотношение 2-МФ:4-МФ в конденсатах

Время отбора пробы, мин.	Относительное содержание 2-МФ (4-МФ=1,0) при молярных соотношениях Ф:ФА				
	I:1,6	I:2,0	I:2,4	I:2,8	I:3,2
10	1,563	1,376	0,718	1,255	1,949
15	1,399	1,348	1,054	1,170	1,712
20	1,004	1,295	1,009	1,101	1,529
40	0,917	1,416	0,782	0,766	1,289
60	1,012	1,433	0,757	0,923	1,220
90	1,065	1,453	0,691	1,277	1,113
120	1,140	1,612	0,502	-	1,680

Экспериментальная часть. Исследуемые конденсаты (два параллельных для каждого) готовили при различных соотношениях Ф:ФА (соотношение Ф:NaOH во всех конденсатах 1:0,1, температура 60 °С). Через 10, 15, 20, 40, 60, 90 и 120 минут от начала РО отобрали пробы, которые растворяли в этиловом или в пропиловом спирте и выдерживали при +2 °С. В пробах определяли концентрацию 2-МФ и соотношение 2-МФ:4-МФ методом тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol" восходящим фронтом при температуре +2 °С. В качестве элюента использовали смесь хлороформа, ацетона и метанола в объемных частях соответственно 9:1:1. Хроматограммы проявляли посредством опрыскивания реактивом Паули в модификации Брея и сотр. [7]. Концентрации олигомеров на пластинках определяли денситометром "Хромоскан". Через 120 минут от начала РО определили содержание непрореагировавшего Ф (по методу Коппешаара) и ФА (гидроксиламинным методом). Результаты приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Т а б л и ц а 3

Характеристика конденсатов после 120 мин.
от начала РО

Ф:ФА	2-МФ от исходного Ф, масс.%	Непрореаги- рованный Ф, от исходного Ф, масс.%	Непрореагированный ФА, от исходного ФА	
			масс.%	моль
1:1,6	12,8	18,9	12,3	0,20
1:2,0	13,5	16,6	21,7	0,43
1:2,4	6,5	11,3	24,0	0,58
1:2,8	10,9	4,6	32,2	0,90
1:3,2	12,1	1,1	39,7	1,28

Обсуждение результатов. Выяснилось, что образование монометилопроизводных в системах, близких к технологическим, протекает практически моментально, так как уже за первые 10-15 минут при всех молярных соотношениях образовалось максимальное количество 2-МФ (см. табл. 1). Оказалось, что молярное соотношение Ф:ФА влияет на механизм РО. При молярном соотношении Ф:ФА 1:2,4 образуется максимальное количество 2-МФ (табл. 1) и относительно большое коли-

чество 4-МФ (табл. 2). С увеличением соотношения Ф:ФА, количество прореагировавшего ФА за 120 минут увеличивается, но только до предела 1,9 моля ФА на 1 моль Ф (табл. 3).

В в о д ы

1. Исследовано влияние соотношения фенол:формальдегид на реакцию оксиметилирования в системах, близких к технологическим.

2. В данных условиях практически половина от исходного фенола превращается в монометиллопроизводные за 10-15 минут от начала реакции оксиметилирования.

3. При исходном соотношении фенол:формальдегид 1:2,4 реакция оксиметилирования протекает относительно медленно и в начальной стадии реакции оксиметилирования образуется меньше монометиллопроизводных.

Л и т е р а т у р а

1. Sprengling, G.R., Freeman, J.H. - Am. Chem. Soc., 1950, 72, p. 1982.
2. Freeman, J.H., Lewis, C.W. - J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, p. 2080.
3. Zavitsas, A.A., Beaulieu, R.D., Leblanc, J.R. - J. Polymer Sci., 1968, A-1, 6, p. 2541.
4. Aldersley, J.W., Норе, Р. - Angew. Makromol. Chem., 1972, 24, p. 137.
5. Реер, Н.Г. - Rec. trav. chim., 1959, 78, p. 851.
6. К и й с л е р К.Р. и др. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 93.
7. Хроматография на бумаге. М., Иностран. лит., 1962, с. 729.

Katalytische Hydroxymethylierungsreaktion

Bericht III

Über oligomeren Bestand des Produkts der
Hydroxymethylierung des Phenols

Zusammenfassung

Es wurde die Einwirkung der Molverhältnisse zwischen Phenol und Formaldehyd auf die Hydroxymethylierungsreaktion untersucht. Durch die Methode der Dünnschichtchromatographie wurde der Inhalt von 2-Methylolphenol und die Relation zwischen 2-Methylolphenol und 4-Methylolphenol in Produkten der Hydroxymethylierungsreaktion festgestellt. In diesen Bedingungen geht die Hälfte von dem anfänglichen Phenol in 10 - 15 Minuten nach dem Beginn der Reaktion in die Monomethylolverbindung über. Bei der Anfangsmolrelation zwischen Phenol und Formaldehyd 1 : 2,4 ist die Geschwindigkeit der Hydroxymethylierungsreaktion am geringsten.

П.Ф. Вабаоя

РЕАКЦИЯ СМЕСИ РЕЗОРЦИНОВ И МОЧЕВИНЫ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ
И РЕЗОРЦИНА С МЕТИЛОЛМОЧЕВИНАМИ

Кинетика и механизм реакции резорцина (Р) и мочевины (М) с формальдегидом (ФА), т.е. оксиметилирование (РО) до-вольно тщательно изучены, но смеси Р и М как в разбавленном, так и в концентрированном растворе изучены недостаточно. Их изучение представляет интерес, так как сочетание М и Р находит практическое применение в различных клеевых композициях и в связующих веществах.

Ранее нами доказано, что в концентрированном водном растворе без присутствия катализаторов РО М, а также Р двухстадийные и являются реакциями псевдопервого порядка по формальдегиду. Также показана зависимость экспериментальной константы скорости (k_{ef}) от начальных концентраций компонентов реакционной смеси и приведены соответствующие формулы расчета k_{ef} [2, 3]. В совместной РО Р и М установлена зависимость k_{ef} от соотношения Р и М [4].

Опытами [5] определено, что реакция между Р и ДММ обратимая первого порядка в отношении образующейся воды. Сделан вывод, что в условиях опыта ДММ реагирует с Р, образуя мочевино-резорциновое производное, но конденсации ДММ не происходит.

Экспериментальная часть. Методика и план эксперимента для исследования аналогичных проблем разработаны при изучении РО Р и капролактама [3]. В настоящей работе исследовалась зависимость k_{ef} по формальдегиду от исходных молярных соотношений в четырехкомпонентной системе, состоящей из Р, М, ФА и воды или Р, ДММ, МММ и воды. Обозначение компонентов и их молярных соотношений следующее:

S_1 - Р, 5-метилрезорцин (5-МР) или алкилрезорцины (АР);

S_2 - М, ДММ или МММ; А - ФА; L - вода;

$$p_0 = \frac{[S_1]_0}{[A]_0} \quad m_0 = \frac{[S_1]_0}{[L]_0} \quad n_0 = \frac{[L]_0}{[A]_0} \quad q_0 = \frac{[S_1]_0}{[S_2]_0} \quad l_0 = \frac{[S_2]_0}{[A]_0} \quad r_0 = \frac{[S_2]_0}{[L]_0}$$

Порядок проведения опытов с ДММ и МММ был следующим: 1. В воде с определенным количеством ФА растворяли ДММ или МММ; 2. Определяли содержание ФА, которое приравнивали к 100 процентам; 3. Прибавляли Р. Этот момент считали началом реакции. Для характеристики конечных продуктов в них было определено содержание N и сняты ИК-, ПМР-спектры.^X

Опыты проводили при температуре $30 \pm 0,1$ °С.

Обсуждение результатов. При всех исследованных начальных молярных соотношениях исходных компонентов ($q_0 = 0,4\ddot{4}$; $l_0 = 0,125\ddot{4}$; $p_0 = 0,12\ddot{8}$; $m_0 = 0,0125\ddot{0},163$; $r_0 = 0,0078\ddot{4}$; $0,125$; $n_0 = 0,0167\ddot{64}$) выяснилось, что РО смеси Р и М протекает двухстадийно при различных значениях k_{ef} , причем обе стадии являются реакциями псевдопервого порядка по отношению к ФА^{xx}. На фиг. 1 показана зависимость содержания непрореагировавшего ФА от продолжительности реакции в некоторых системах. Переход от одной стадии к другой происходит при различных количествах прореагировавшего ФА в зависимости от начального молярного соотношения компонентов, как это показано на фиг. 2. Выяснилось, что до момента перехода от одной стадии к другой, молярное соотношение прореагировавшего ФА и начального количества М равно 1:1 независимо от других молярных соотношений, также от молярного соотношения М и ФА. Из этого можно сделать вывод, что в первой стадии реакции образуется МММ.

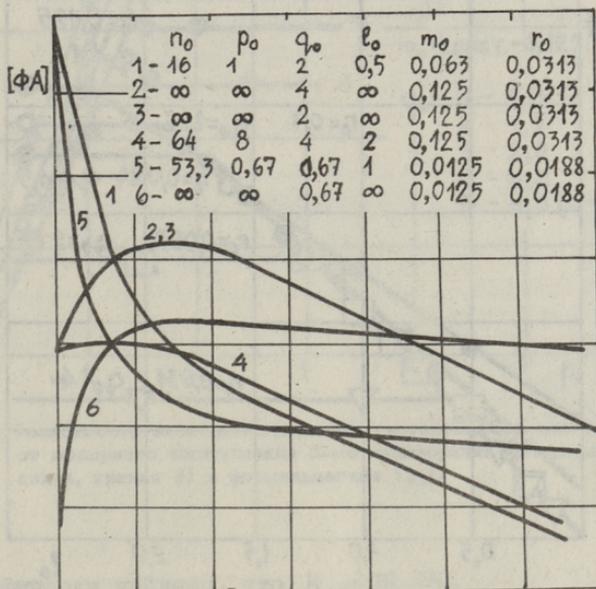
Из-за сложности механизма реакции в исследованных четырехкомпонентных системах выражение обобщающих закономерностей зависимости k_{ef} от молярных соотношений затруднено. В пределах молярных соотношений $l_0 \leq 4,2$, если $m_0 = 0,125$; $r_0 \leq 0,084$; $p_0 \leq 2,5$

^X Спектры сняли сотрудники Лаборатории сланцехимического синтеза Х. Липпмаа и А. Суурпере.

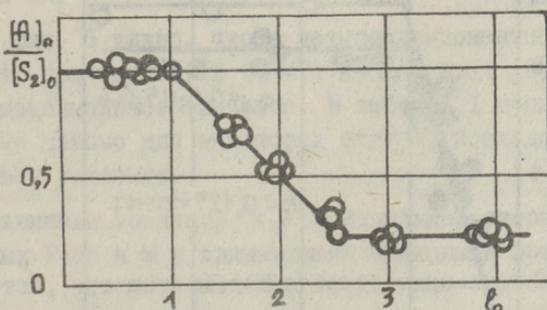
^{xx} Работа проведена с участием К.Р. Кийслера.

$$k_{ef} = k \frac{[S_2]_0}{[A]_0} = k l_0, \quad (I)$$

причем $k = 4,2$ найдена графически по фиг. 3. Если $p_0 > 2,5$, тогда k_{ef} приобретает максимальное константное значение независимо от p_0 и l_0 (фиг. 4). При $r_0 = \text{конст.}$ и $l_0 > 0,8$.



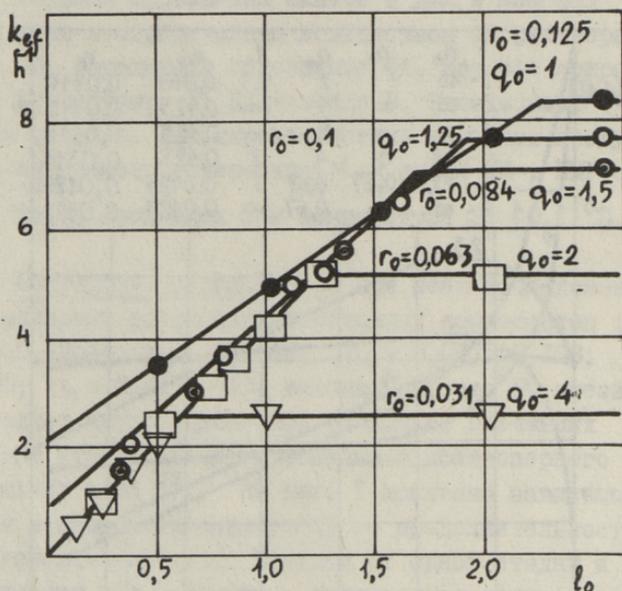
Фиг. 1. Зависимость содержания непрореагировавшего формальдегида от продолжительности реакции.



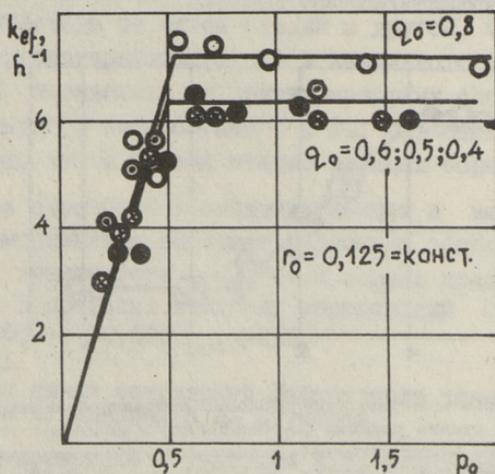
Фиг. 2. Зависимость молярного соотношения прореагировавшего в первой стадии реакции формальдегида и мочевины от начального молярного соотношения мочевины и формальдегида, если $q_0 = 0,4-4$; $p_0 = 0,12-8$; $r_0 = 0,008-0,125$; $m_0 = 0,0125-0,163$; $n_0 = 0,0156-64$.

k_{ef} приобретает **максимальное** значение, далее не зависящее от l_0 . Зависимость k_{ef} от молярного соотношения Р и ФА показана на фиг. 5, из которой следует, что при $p_0 \leq 0,4$

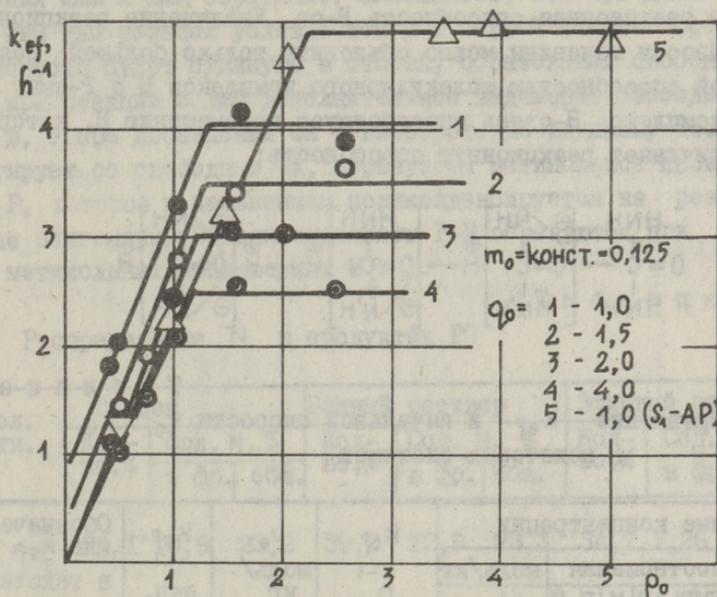
$$k_{ef} = k_1 \frac{[S]_0}{[A]_0} = k_1 p_0. \quad (II)$$



Фиг. 3. Зависимость экспериментальной константы скорости k_{ef} от молярного соотношения мочевины и формальдегида (l_0).



Фиг. 4. Зависимость экспериментальной константы скорости k_{ef} от молярного соотношения резорцина и формальдегида (p_0).



Фиг. 5. Зависимость экспериментальной константы скорости k_{ef} от молярного соотношения 5-метилрезорцинов (алкилрезорцинов, кривая 5) и формальдегида (ρ_0).

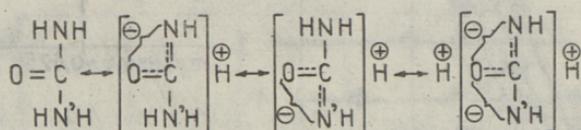
Графически найдено, что $k_1 = 16,25$.

Величина экспериментальной константы скорости второй стадии была одинаковой во всех опытах, независимо от количества ФА.

Из фиг. 5 видно, что в четырехкомпонентной системе с 5-МР и АР при $\rho_0 = 1,25$ (5-МР) и $\rho_0 = 2,1$ (АР) k_{ef} приобретает максимальное значение. В таблице I приведены сравнительные данные для некоторых систем, исследованных в одинаковых условиях.

Сравнивая значения k_{ef} и начальной скорости v_0 в РО различных Р-ов и М с одинаковыми молярными соотношениями, выясняется, что максимальные постоянные значения k_{ef} располагаются в ряд: $k_{PM} > k_{5MPM} > k_{APM} > k_M > k_P$. С другой стороны, известно, что реакционная способность в отношении формальдегида Р-ов следующая: 5-МР > АР > Р [6]. Таким образом, в РО смеси Р-ов и комплексообразователя М повышается реакционная способность последней тем больше, чем

меньше реакционная способность Р-ов. Увеличение реакционной способности мочевины можно объяснить только большей реакционной способностью молекулярного комплекса М с Р-ами. В этом комплексе Н-связь способствует перемещению Н, которое и увеличивает реакционную способность:



Т а б л и ц а I

Сравнение $k_{\text{эф}}$ и начальной скорости v_0
в некоторых системах

Исходные концентрации						$k_{\text{эф}}$, h ⁻¹	v_0 , МОЛЬ/ КГ	$k_{\text{эф}}$, отн.	Обозначение $k_{\text{эф}}$ в тексте	
Мол. соотношения			МОЛЬ/КГ							
ФА	Р	5MP	AP	М	H ₂ O	ФА	о			
I	I			I	8	2,90	4,899	14,20	77,5	k_{PM}
I	I				8	3,51	0,063	0,221	I	k_{P}
I				I	8	4,27	0,750	3,21	11,9	k_{M}
I		I		I	8	2,79	3,200	8,41	50,8	k_{5MPM}
I			I	I	8	2,63	2,190	5,77	34,8	k_{APM}

Меньшее увеличение реакционной способности комплекса с 5-MP по-видимому связано с влиянием индукционного эффекта алкильной группы.

На основе полученных данных предлагается следующий механизм РО смеси Р и М. В первой стадии ФА реагирует с М, образуя МММ. Во второй стадии образуются другие метилольные производные М, а также метилольные производные Р, которые в дальнейшем поликонденсируются. Параллельно происходит образование сополиконденсатов из Р и метилолмочевины. При исследовании РО смеси Р и ДММ, а также Р и МММ выяснилось, что реакция протекает в две стадии, причем обе стадии являются реакциями псевдопервого порядка в отношении ФА. При этом экспериментальные константы скоростей реакций второй стадии ($k_{\text{эф}}$) равны экспериментальным константам скоростей реакций второй стадии систем с М с соответствующим молярным соотношением. Известно [1], что реакции обра-

зования МММ и ДММ обратимые. Выяснилось, что при добавлении Р к ним тип реакции усложняется и в первой стадии реакции равновесие будет сдвинуто в сторону образования свободного ФА (при реакции с ДММ дополнительное выделение свободного ФА 6-8 %, а при добавлении ФА - наоборот. По-видимому часть Р реагирует со свободным ФА, образуется метилольное производное Р, которое в дальнейшем поликонденсируется на резорциновые олигомеры. Сополиконденсаты Р-М образуются при реакции метилольных производных М с Р.

Т а б л и ц а 2

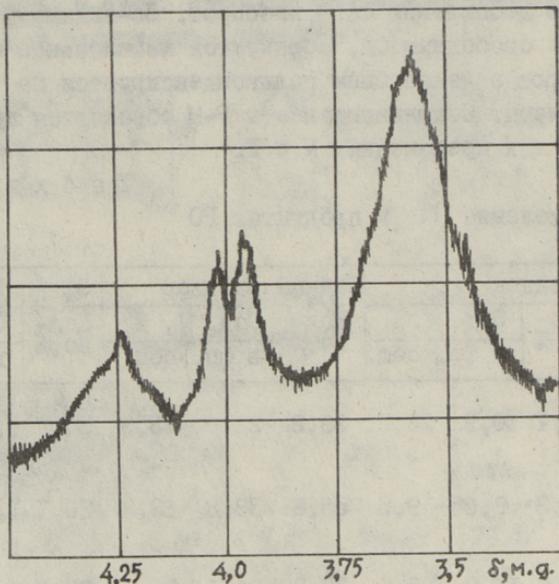
Распределение N в продуктах РО

Мол. соотн.	Осадок			Водный раствор			Эфирный раствор		
	Кол-во, %	Сод. N, %		Кол-во, %	Сод. N, %		Кол-во, %	Сод. N, %	
		в фр.	общ.		в фр.	общ.		в фр.	общ.
$\frac{ДМК}{Р} = \frac{I}{I}$	26,1	10,9	23,2	39,2	22,9	73,3	34,7	1,26	3,6
$\frac{ДМК}{Р} = \frac{I}{I}$	21,3	9,85	9,5	58,6	33,8	89,2	20,1	1,45	1,3
$\frac{ДМК}{Р} = \frac{I}{2}$	7,0	11,2	5,4	56,2	24,1	91,9	36,8	0,97	2,7

От равенства k'_{ef} при реакциях с ДММ и М, а также с М и МММ предлагаются одинаковые механизм реакции и структура образующихся резорцино-мочевино-формальдегидных производных.

В целях исследования конечных продуктов РО из реакционной смеси после стабилизации содержания свободного формальдегида (0,009-0,007 мгэкв/г) отфильтровали осадок и экстрагировали эфиром. Результаты распределения N приведены в таблице 2. По содержанию N в отдельных фракциях явствует, что эфиром экстрагируется в основном свободный Р, его олигомеры и в малом количестве М-Р олигомеры. Большинство продуктов реакции остается в водном растворе. Снятые ПМР- и ИК-спектры свидетельствуют об образовании М-Р олигомеров. В качестве примера приведен снятый в ДМСО спектр конечного продукта реакции МММ и Р. На спектре ПМР (фиг. 6) сигналы в области 4,35-4,15 м.д. свидетельствуют о существовании метиленовых мостиков между молекулами М, а в области 3,7-3,5

между ароматическими ядрами. По сигналам в области 4,1 - 3,9 можно предполагать образование продукта реакции между М и Р через метиленовый мостик. По данным ИК-спектров эфирный экстракт состоит в основном из непрореагировавшего Р.



Фиг. 6. Спектр ПМР для конечного продукта реакции монометилол-мочевины и резорцина. Спектр снят спектрометром Tesla BS 487С 80 МГц, δ измерена от внутреннего стандарта натриевой соли 2,2-диметил-2-силанэтан-5-сульфоновой кислоты.

В ы в о д ы

1. Исследована некаталитическая реакция оксиметилирования смеси резорцина и мочевины, а также метилольных производных мочевины в концентрированном водном растворе при 30 °С.
2. Исследования реакции являются реакциями псевдопервого порядка в отношении формальдегида .
3. При реакции оксиметилирования мочевины, а также смеси ее с резорцином, в первой стадии образуется только монометилолмочевина.

4. Предлагается механизм РО смеси резорцина и мочевины или ди- или монометилолмочевины.

5. Выведены некоторые зависимости экспериментальной константы скорости первой стадии реакции оксиметилирования смеси резорцина и мочевины и метилольных производных мочевины в зависимости от исходных молярных соотношений компонентов.

6. Показана различная реакционная способность мочевины в молекулярных комплексах с резорцинами.

Л и т е р а т у р а

1. J o n g, J. I. de, J o n g e, J. de. - Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1952, 71, 6, p. 643.

2. В а б а о я Ю.Ф., К и й с л е р К.Р. Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. Республ. научная конф. Таллин, 1971 (56-60).

3. К и й с л е р К.Р., С и й м е р К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1971, № 311, 33.

4. К и й с л е р К.Р., В а б а о я Ю.Ф., С и й м е р К.Ю. Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе. Республ. научная конф. Таллин, 1974 (23-25).

5. А а р н а А.Я., В а б а о я Ю.Ф., К и й с л е р К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1971, № 311, 3.

6. К р и с т ь я н с о н П.Г. Молекулярные соединения капролактама с фенолами и синтез клеевых смол из сланцевых алкилрезорцинов. Автореферат диссертации. Таллин, 1969.

Reaction of Resorcinols and Urea Mixture
with Formaldehyde and of Resorcinol with
Methylolureas

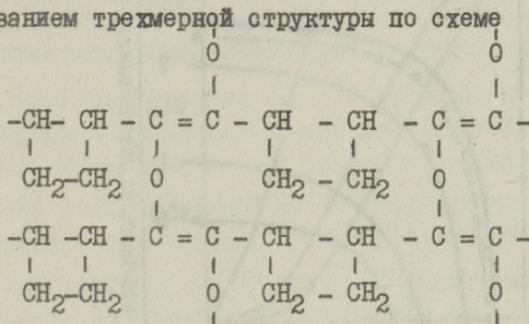
Summary

The hydroxymethylation reaction of urea (or mono-, or dimethylolurea) and resorcinol (or 5-methylresorcinol, or mixture of alkylresorcinols) mixture by means of the mole ratio method in a wide range of concentrations are described. The reaction mechanism is presented in this paper. The course of reactions in two stages, dependence on effective rate constants of mole ratio and of reaction components are explained here. The similarity of reaction mechanism at the second stage of hydroxymethylation of urea and resorcinol mixture to the reaction mechanism between monomethylolurea (or dimethylolurea) and resorcinol is proposed. The character of finishing products is determined.

О СТРУКТУРИРОВАНИИ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
ОЛИГОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

В предыдущем сообщении [1] показано, что при синтезе олигомерных производных дивинилацетилена прекращается общий процесс полимеризации дивинилацетилена на промежуточной стадии, при которой основную часть олигомеров образуют ди- и тримеры дивинилацетилена, имеющие ароматическую структуру с ненасыщенными боковыми цепями. Дальнейшее структурирование в нерастворимые полимерные продукты происходит за счет межмолекулярной циклизации, сопровождающейся характерным изменением ненасыщенности.

По литературным данным [2] структурирование олигомерных производных связывается с поглощением кислорода и образованием трехмерной структуры по схеме



но не приводится данных о реакционной способности олигомерных производных с кислородом. Поэтому представляет интерес изучение образования полимерных продуктов дивинилацетилена в присутствии кислорода.

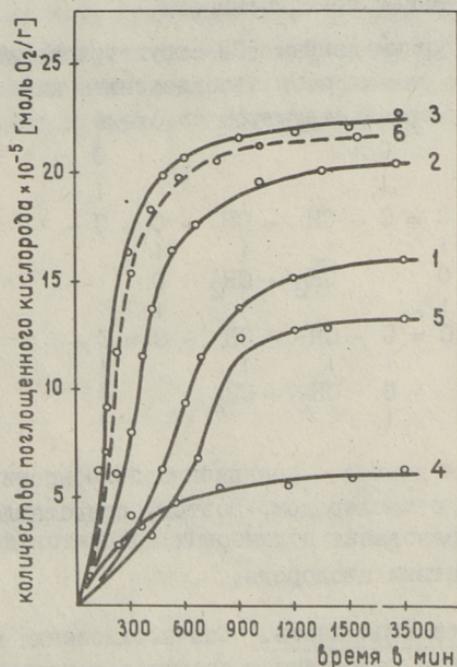
Экспериментальная часть. Опыты окисления проводили в термостатированном герметичном сосуде с непрерывным парботированием кислорода в окисляемую смесь на эксперимен-

тальной установке, описанной в сообщении [3]. Расход кислорода измеряли по количеству образовавшегося при электролизе воды водорода.

Объектом исследования являлись промышленные этиленовые лаки, представляющие смесь олигомеров дивинилацетилена в ароматическом растворителе (табл. I).

Т а б л и ц а I
Характерные показатели исследованных этинолевых лаков

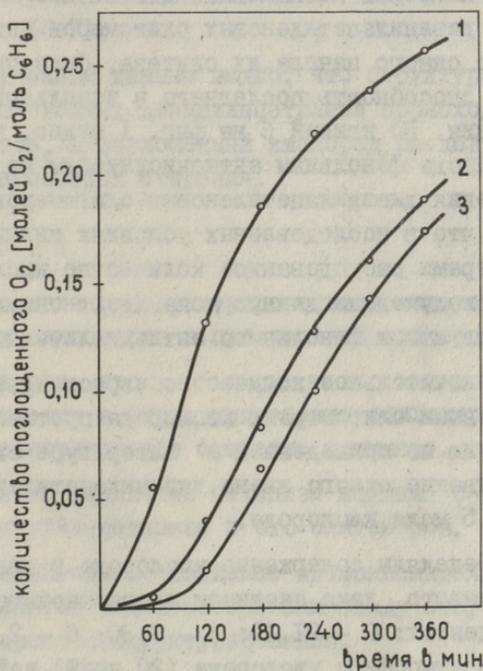
№ п/п	Сухой остаток, %	Содержание стабилизатора, %	Бромное число на сух. ост. г. Бр/100 г
I	55,5	0,127	293
2	52,1	1,204	164
3	51,3	1,44	195
4	54,3	-	124
5	43,8	0,084	196



Фиг. 1. Кинетические кривые окисления различных растворов дивинилацетиленовых олигомеров и фенольного антиокислителя (6).

Для сравнительной оценки реакционной способности олигомерных производных к окислению, исследовали окисление дивинилацетилен (77 % раствор в ароматическом растворителе по газохроматическому анализу) и входящий в состав олигомерных растворов фенольный антиокислитель.

В качестве примера на фиг. 1 приведены характерные кривые поглощения кислорода дивинилацетиленовыми олигомерами. Как видно, кинетика присоединения кислорода описывается S-образной характерной кривой для всех исследованных лаков, что указывает на аналогичный механизм окисления лаков различных по характерным показателям. До желатинизации лаков в течение 50–60 часов одним звеном дивинилацетиленовых олигомеров поглощается от $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $5,9 \cdot 10^{-2}$ молей кислорода.



Фиг. 2. Кинетические кривые окисления дивинилацетилена:

1 — дивинилацетилен; 2 — в присутствии 0,001 вес. % антиокислителя; 3 — в присутствии 0,01 вес. % антиокислителя.

На фиг. 2 для сравнения приведено окисление в аналогичных условиях 25 %-ных растворов дивинилацетилена в

ксилоле. В данных условиях опыта один моль дивинилацетилена поглощает 0,26 молей кислорода в течение 7 часов до наступления желатинизации. Введение в окисляющую смесь фенольного антиокислителя, как видно по кривым 2 и 3, снижает скорость поглощения кислорода, и появляется индукционный период, длительность которого зависит от содержания фенольного антиокислителя. По полученным данным содержание 0,001 вес.% антиокислителя снижает количество поглощенного кислорода в 1,26 раза.

Как известно, расход антиокислителя связан с обрывом цепи окисляющегося углеводорода, а также с прямым его окислением свободным кислородом [4]. Почти 90 % антиокислителя расходуется в результате его прямого окисления и только 5-10 % на обрыв реакционных цепей. Поскольку в окисляемых смесях дивинилацетиленовых олигомеров антиокислитель присутствует с самого начала их синтеза, была проверена окислительная способность последнего в использованных условиях окисления. По кривой 6 на фиг. 1 видно, что ход поглощения кислорода фенольным антиокислителем не отличается от хода окисления дивинилацетиленовых олигомеров. Можно предположить, что в исследованных условиях дивинилацетиленовыми олигомерами расходуемое количество кислорода незначительно и полученные данные показывают окисление входящего в состав смеси фенольного антиокислителя.

Итак, незначительное количество израсходованного дивинилацетиленовыми олигомерами кислорода противоречит структурированию по приведенной в литературе схеме, по которой на сшивание одного звена дивинилацетилена должно поглощаться 0,5 моля кислорода.

Также определяли содержание кислорода в полимерных пленках этинолевого лака анализом элементарного состава. Найдено в процентах: С - 91,10; Н - 6,80; О - 2,10. После выдерживания в атмосфере кислорода (20 дней) найдено в процентах: С - 89,80; Н - 6,35; О - 3,85. По расчету полимерная пленка содержит $5,1 \times 10^{-2}$ молей O_2 на одно звено дивинилацетилена, а после выдерживания в атмосфере O_2 $-9,4 \times 10^{-2}$ молей, что совпадает с количеством кислорода, поглощенного до желатинизации дивинилацетиленовых олигомеров. Такое количество практически в 10 раз меньше, чем необходимо для

образования приведенной в литературе [2] структуры. Для дополнительной информации о расходовании кислорода в полимерных продуктах оказалось целесообразным использовать ИК-спектроскопию. Данные ИК-спектроскопии подтверждают вышеизложенное.

ИК-спектры были сняты в виде суспензии в парафиновом масле, на спектрографе UR-20. По ИК-спектрам видно, что за счет взаимодействия полимерных продуктов с кислородом происходит уменьшение интенсивности в области спектра $925\text{--}975\text{ см}^{-1}$, принадлежащей внеплоскостным деформационным колебаниям двойной связи γ ($=\text{CH}_2$). Усиление поглощения в пределе $1600\text{--}1675\text{ см}^{-1}$ видимо обусловлено образованием различных карбонильных соединений. В пределе $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ появляется широкая полоса валентных колебаний гидроксильной группы ν (O-H).

По полученным данным видно, что структурирование олигомерных производных дивинилацетилена происходит без участия кислорода, а поглощенный кислород расходуется в окислительных процессах старения.

В ы в о д ы

1. Исследовано структурирование промышленных дивинилацетиленовых олигомеров в присутствии кислорода при 60°C .

2. Показано, что в исследованных условиях кислород не принимает участия в структурировании олигомеров, а вызывает только незначительное старение полимера.

3. Показан различный механизм влияния O_2 на структурирование дивинилацетилена и его олигомеров.

4. Дополнительное введение антиокислителя в этинолевые лаки является нецелесообразным ввиду отсутствия его влияния на процесс структурирования.

Л и т е р а т у р а

1. С ю л ь д Т.Ф., К и й с л е р К.Р., И с к р а Е.В. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 93-97.

2. Д о л г о п о л ь с к и й И.М., Л а б у т и н А.Л. и др. Лак этиноль. - Коррозия в хим. произв. и способы защиты. М., 1963, с. 12-14.

3. Аарна А.Я., Сюльд Т.Ф., Кийслер К.Р., Варес М.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 9-17.

4. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Г., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. Наука, 1965; Старение и стабилизация полимеров/ Под ред. колл. авт. Наука, 1964, с. 282.

T. Süld

Structuration of Divinylacetylene Oligomers

Summary

The structuration of divinylacetylene oligomers in the presence of oxygen and aromatic solvents at 60 °C has been studied. No correlation has been found between the structuration rate and the amount of oxygen absorbed. Only scarce amount of oxygen has been found to be present in the molecular structure of polymerized product.

Х.Э. Раудсеп

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗОРЦИНА
И 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНА В ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В наших предыдущих сообщениях описано количественное определение содержания резорцина [1-2], 5-метилрезорцина (орцина) [2-3] и оксибензола [2] в продуктах реакции поликонденсации и амидометилирования.

Реакции оксиметилирования-поликонденсации и амидометилирования проводятся не только с индивидуальными резорцинами, но и со смесью алкилрезорцинов [4-5]. Кинетические исследования [6] указывают на существенные отличия в реакционной способности индивидуального резорцина и его алкилпроизводных, например, орцина, но эти данные, очевидно, нельзя механически перенести на смесь вышеуказанных фенолов. Для выяснения закономерностей в таких смесях неизбежно количественное определение не только непрореагировавшего формальдегида, но и свободных резорцинов.

Литературные данные об одновременном количественном определении резорцина и орцина методами тонкослойной или бумажной хроматографии отсутствуют. Приведены данные об одновременном качественном определении резорцина и орцина на тонких слоях силикагеля [7-9], окиси алюминия [9], полиамида [8, 10], целлюлозы [8, 11] и ионообменных смол [12-13], а также на бумаге [14-15]. При этом резорцин и орцин имеют очень близкие значения R_f . По данным [8] разница в значениях R_f увеличивается при многократном элюировании. В качестве элюента была применена смесь бензол-метанол-уксусная кислота.

Настоящая статья посвящена проблеме разделения и количественного определения резорцина и орцина в их поли-

конденсатах с формальдегидом или N-оксиметил-ε-капролактамом методом тонкослойной хроматографии непрерывным элюированием на пластинках "Silufol UV 254".

Экспериментальная часть. Исследуемые поликонденсаты приготавливали путем конденсации смеси резорцина и орцина с N-оксиметил-ε-капролактамом или 37 %-ным формалином при 80 °С в течение 6 часов. Применяли эквимолекулярные соотношения исходных веществ.

Из поликонденсатов приготавливали растворы в ацетоне и наносили 2 мкл пипеткой на пластинку "Silufol UV 254" размером 15x15 см, а параллельно и эталонные растворы смеси резорцина и орцина. Количества определяемых резорцинов должны быть в пределах 5-15 мкг. Непрерывное хроматографирование проводили в горизонтальной ВN-камере фирмы "Desaga" в течение двух часов. Элюентом использовали смесь бензол-метанол-уксусная кислота (70:8:4). Разделение резорцина и орцина было достаточное, но часто получали искаженные хроматограммы из-за неоднородной подачи элюента на пластинку. Поэтому перешли на элюирование в обычной вертикальной камере. Для получения непрерывного элюирования использовали методику, описанную в работе Кларка и Кобба [16]. Хроматографическую бумагу размером 15x15 см складывали три раза и прикрепляли к верхней части пластинки "Silufol UV 254" так, чтобы образовалась V-образная кювета. В кювету насыпали 2 г силикагеля. Элюировали в течение 2 часов. При составе элюента бензол-метанол-уксусная кислота (100:6:4) получили достаточно хорошее разделение резорцина и орцина друг от друга, а также от продуктов поликонденсации. При разделении продукта, полученного из резорцина, орцина с N-оксиметил-ε-капролактамом с пятном резорцина совпало пятно неизвестного вещества. Для их разделения использовали двумерное элюирование. В одном направлении элюировали элюентом бензол-метанол-уксусная кислота (100:6:4). После сушения пластинку поворачивали на 90 ° и элюировали в другом направлении элюентом хлороформ-метанол (100:20) восходящим методом. Потом пластинки сушили в течение часа при комнатной температуре на воздухе. Для определения положения пятен пластинку облучали УФ-светом при 254 нм и участки хроматограммы с пятнами резорци-

на и орцина вырезали, помещали в биксы и заливали 5 мл этанола. После 20-часового выдерживания определяли оптическую плотность полученных растворов на спектрофотометре "Spectord UV-VIS" при 276 или 274 нм соответственно для резорцина и орцина. На основе оптической плотности рассчитывали количества резорцина и орцина.

Т а б л и ц а I

Содержание свободного резорцина и орцина
в поликонденсатах

Показатели	Характеристика поликонденсатов	
	I	II
Исходные компоненты поликонденсатов	Резорцин, орцин, формальдегид (37,1 %-ный формалин)	Резорцин, орцин, N-оксиметил-ε-капролактан
Молярные соотношения исходных компонентов	I:I:I	I:I:I
Содержание свободного резорцина, %		
от поликонденсата	12,2	15,9
от резорцина	36,9	57,0
Содержание свободного орцина, %		
от поликонденсата	8,8	14,4
от орцина	23,7	45,9

Т а б л и ц а 2

Статистическая обработка результатов
определения резорцинов

Наименование резорцина	Взято, мкг	\bar{x}	n	S	$\varepsilon_{\alpha} = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$ *)	$\pm \frac{\varepsilon_{\alpha} \cdot 100}{\bar{x}}$
Резорцин	5,03	5,09	10	0,208	0,149	2,92
Резорцин	9,85	10,19	10	0,454	0,325	3,19
Орцин	5,07	5,10	10	0,236	0,169	3,31
Орцин	9,85	9,87	10	0,684	0,489	4,95

*) $t_{0,95} = 2,262$

По вышеописанной методике определяли содержание свободного резорцина и орцина в некоторых поликонденсатах (см. табл. I).

Данные, полученные после статистической обработки результатов анализа, приведены в таблице 2. Воспроизводимость анализа удовлетворительна.

В ы в о д ы

1. Разработана методика для разделения резорцина и орцина и их количественного определения в продуктах реакции с формальдегидом или N-оксиметил-ε-капролактамом при помощи тонкослойной хроматографии.

2. Удовлетворительное разделение достигнуто методом непрерывного хроматографирования на пластинках "Silufol UV 254". Элюентом служила смесь бензол-метанол-уксусная кислота (100:6:4).

3. Количество резорцина и орцина определено после их элюирования с пластинки методом УФ-спектроскопии.

4. Разработанный способ дает возможность для исследования реакций поликонденсации и амидометилирования.

Л и т е р а т у р а

1. Раудсепп Х.Э., Кристьянсон П.Г., Капс Т.К. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, №405, с. 115.

2. Раудсепп Х.Э., Кристьянсон П.Г., Капс Т.К. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 427, с. 67.

3. Раудсепп Х.Э., Капс Т.К., Кристьянсон П.Г. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 61.

4. Кийслер К.Р. Сб. Симпозиум ООН по разработке и исследованию запасов горючих сланцев. (Доклады). Таллин, 1968, с. 14.

5. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 3.

6. Сиймер К.Ю., Кийслер К.Р. Республиканская научная конференция "Синтез фенол-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения", Таллин, 1971, с. 50.

7. Wildenhain, W., Henseke, G. - J. Chromatogr., 1965, 19, 438.

8. Jovscek, H.I., Miller, S. - J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 3276.

9. Вахесаар В., Клесмент И., Эйзен О. Изв. АН ЭССР, Хим., Геол. 1968, 17, 3.

10. Kirchner, J.G. Technique of Organic Chemistry. Vol. 12, Thin-Layer Chromatography, Interscience Publishers, N.Y., L., Sidney, 1967, p. 546.

11. Dittman, J. - J. Chromatogr., 1968, 32, 764.

12. Lepri, L. Desideri, P.G., Tanturli, G., Landini, M. - J. Chromatogr., 1975, 108, 169.

13. Lepri, L., Desideri, P.G., Tanturli, G., Landini, M. - J. Chromatogr., 1975, 109, 365.

14. Clark, I.T. - J. Chromatogr., 1964, 15, 65.

15. Steck, W., Wender, S.H. - J. Chromatogr., 1965, 19, 564.

16. Clarke, C.J., Cobb, P.H. - J. Chromatogr., 1979, 168, 541.

H. Raudsepp

Quantitative Determination of Resorcinol and 5-Methylresorcinol in Polycondensation Products by means of the Thin-Layer Chromatography

Summary

The thin-layer chromatography has been used to determine the free resorcinol and 5-methylresorcinol in their reaction products with formaldehyde or N-hydroxymethyl- ϵ -caprolactam. A good separation has been achieved by the continuous development technique on "Silufol UV 254" plates using benzene-methanol-acetic acid (100:6:4) as a solvent. For the quantitative determination of resorcinols the elution method and UV-spectroscopy has been used.

Х.Р. Сепп, С.Л. Высоцкий

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

Сообщение IV

О влиянии толщины клеевого слоя на прочностные показатели

В процессе исследования физико-механических свойств невысыхающего клеевого слоя самоприклеивающихся (СП) материалов [1-3] была обнаружена зависимость прочности клеевого шва от его толщины. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования этой зависимости.

Экспериментальная часть. Для проведения испытаний выбирались инертные основы, не содержащие веществ, способных мигрировать в клей или впитывать в себя компоненты клея.

На первом этапе исследовались девять опытно-промышленных партий СП стеклоткани.

Методика изготовления образцов и определения предела прочности при отслаивании приведена в сообщении I [1]. Субстратом служил пленколакослюдопласт ГИП-ЛСП-ПЛ (ТУ 16-503,089-71) толщиной 0,4 мм. Предел прочности клеевого шва определялся непосредственно после склеивания образца и по истечении 24 часов.

Одновременно устанавливалось среднее значение 8-9 замеров толщины каждой полоски стеклоткани по ее участку, отслоенному от пленколакослюдопластовой пластинки. Исходя из отдельных серий рассчитывались усредненные значения пределов прочности и толщины клеевого слоя для каждой промышленной партии СП стеклоткани.

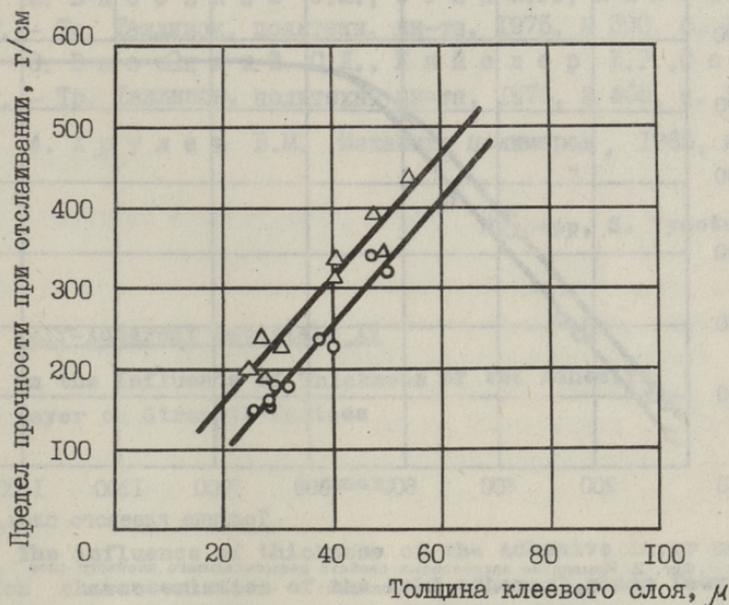
На втором этапе исследовались лабораторные образцы СП алюминиевой фольги. По сравнению с ранее использованными основами (павинолы, стеклоткань) фольга обладает рядом преимуществ — гладкостью поверхности, твердостью, константной толщиной — позволяющих с большой точностью определять и толщину клеевого слоя. Колебания при измерениях могут быть вызваны некоторой деформируемостью клея микрометром.

Толщина клеевого слоя образцов варьировалась в пределах от 40 до 1500 микронов. Измерения проводились до приклеивания полосок материала к субстрату, представляющему собой покрытые грунтом ФЛ-086 пластинки из сплава Д16АТ размерами 150х25х1,7 мм. Образцы испытывались на прочность при отслаивании на разрывных машинах РМИ-5 и МР-005 по известной методике [1] через трое суток и 1 месяц после склеивания.

Обсуждение результатов. Результаты испытания СП стеклоткани показали, что ее адгезионные характеристики по отношению к стеклолакслюдопласту после длительного хранения готовой продукции (до 15 месяцев) практически не изменяются. Было доказано, что в исследуемом диапазоне толщины липкого слоя (от 25 до 55 микронов) прочностные показатели возрастают пропорционально толщине клеевого слоя и находятся в зависимости от времени контакта клея с субстратом. Как правило, предел прочности при отслаивании СП стеклоткани после выдержки ее на субстрате в течение 24 часов оказался на 60–70 г/см выше (фиг. 1) по сравнению с пределом прочности непосредственно после изготовления образцов, что объясняется происходящей ориентацией молекул клея во времени.

На втором этапе работы исследовался диапазон толщины липкого слоя от 40 до 1500 микронов (фиг. 2). Зависимость прочности клеевого шва от его толщины является линейной до определенного значения (~ 600 микронов), затем с увеличением толщины до 800 μ предел прочности продолжает повышаться до уровня 5700–5800 г/см. В зависимости от времени выдержки образцов разница в прочности на линейном участке графика через трое суток и через 1 месяц составляет ~ 500 г/см, но начиная с толщины клеевого слоя

700 μ разницы не наблюдается. Прирост прочности на участке линейной зависимости во всех исследуемых случаях составляет ~ 8 г/см на 1 микрон толщины клеевого слоя.

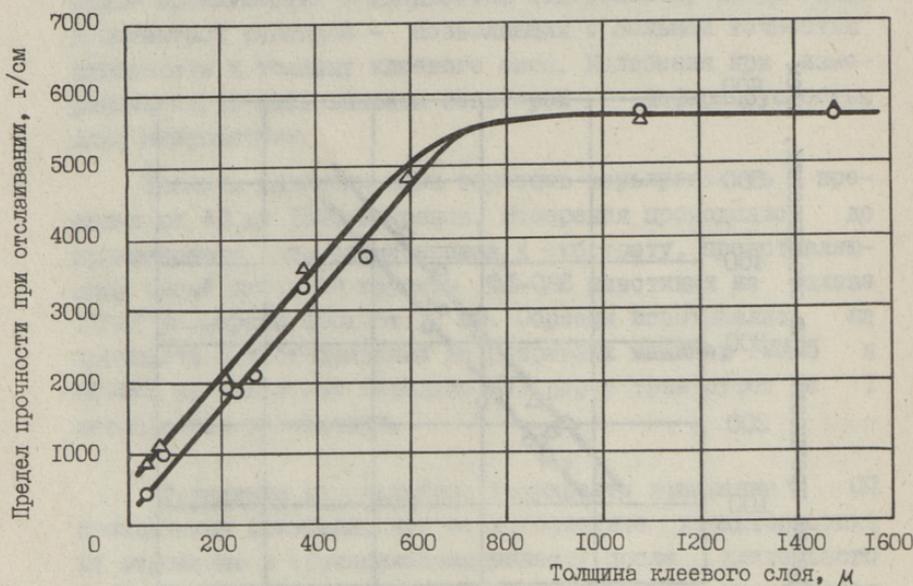


Фиг. 1. Изменение адгезионных свойств невысыхающего клеевого слоя в зависимости от его толщины: \circ — после наклеивания на субстрат; Δ — через 24 часа.

Носитель клея — стеклоткань, субстрат — стеклолакопленка.

По сравнению с конструкционными клеями невысыхающему слою свойственна стабильность адгезионной прочности при большой толщине. Конструкционные клеи имеют оптимальную толщину клеевого шва (около 1 мм), выше которой наблюдается значительное уменьшение прочности [4], обусловленное усадочными напряжениями и увеличением вероятности возникновения дефектов.

Возможность улучшения адгезии СП материалов до определенного уровня путем варьирования толщины клеевого слоя имеет большое практическое значение.



Фиг. 2. Изменение адгезионных свойств невысыхающего клеевого слоя в зависимости от его толщины: о - через трое суток; Δ - через один месяц.

Носитель клея - алюминиевая фольга, субстрат - грунтovaný сплав Д16АТ.

Выводы

1. Исследовалось влияние толщины клеевого слоя на прочностные показатели самоприклеивающихся стеклоткани и алюминиевой фольги.

2. Выяснено, что зависимость прочности клеевого шва от его толщины является линейной до толщины 600 микронов, а затем на определенном уровне стабилизируется.

3. Определено, что прирост прочности на линейном участке зависимости составляет ~ 8 г/см на 1 микрон толщины клеевого слоя.

4. Дополнительно подтверждена зависимость роста прочностных показателей от времени контакта самоприклеивающегося материала с субстратом.

Л и т е р а т у р а

1. В ы с о ц к и й С.Л., С е п п Х.Р., К и й с л е р К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 97.
2. В ы с о ц к и й С.Л., С е п п Х.Р., К и й с л е р К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 103.
3. В ы с о ц к и й С.Л., К и й с л е р К.Р., С е п п Х.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 109.
4. Х р у л е в В.М. Механика полимеров, 1965, № 4.

H. Sepp, S. Vysotsky

Self-Adherent Materials IV

On the Influence of Thickness of the Adhesive Layer on Strength-Indices

Summary

The influence of thickness of the adhesive layer on adhesion characteristics of the self-adherent glass fabric and aluminium foil has been investigated. It has been found that the strength-indices of adhesive joint depend linearly upon thickness up to approximately 600μ , and thereafter are stabilized on a certain level. The increase in strength in dependence upon the contact time between self-adherent material and substrate has been proved.

С.Л. Высоцкий, А.С. Фрейдин

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

Сообщение У

О структуре невясыхающего клея типа КВН

В процессе модификации клея КВН для придания ему специальных свойств были получены новые клеевые композиции, обладающие улучшенными прочностными показателями. В связи с этим было проведено определение структурных изменений, происходящих в невясыхающих клеях при их комбинациях с каучуками. Одновременно изучалось влияние пластификатора на структуру клея, так как клеи КВН без пластификатора не могут служить невясыхающими [1].

При введении в основную клеевую смесь бутадиен-нитрильного каучука, дибутилфталата или их смеси изменение структуры происходит на микроуровне с сохранением макрогомогенности, окраски и др. свойств. Более того, при исследовании с помощью световой микроскопии (2000 х увеличение) не обнаружено разницы в структуре поверхностей пленок адгезивов.

Принципиально иные результаты были получены с помощью электронной микроскопии. Исследование проводилось методом реплик, позволяющих получать данные о рельефе поверхности изучаемого объекта.

Экспериментальная часть. Исследовалось три модификации невясыхающего клея, характеристики которых приведены в таблице I.

Техника изготовления реплик была следующей. Исследуемый клей наносился шпателем на поверхность стекла. После удаления растворителей (сушкой) "сухая" клеевая пленка покрывалась водным раствором 10 %-ного желатина. Высушенный

желатиновый слой образовывал негативный отпечаток поверхности клеевой пленки. Клей с желатиновым покрытием удалялся со стекла и смывался с желатинового отпечатка смесью этилацетата и ацетона. На очищенную поверхность реплики напылялась в вакууме платино-углеродная смесь. Напыление проводилось на установке ВУП-2.

Платино-углеродная пленка после удаления путем промывки теплой водой желатинового слоя становилась позитивным отпечатком поверхности клеевого покрытия.

Исследование реплик с поверхностями образцов проводилось с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100К при увеличении в 5000-20400 раз.

Т а б л и ц а I

Характеристики невысыхающих клеев, используемых при изготовлении реплик

Клей	К-во пластификатора, %	Предел прочности при отслаивании, кгс/см	Органолептическое состояние клеевого слоя
КВН	0	0	сухой
КВН	25	0,51	липкий
КВН-С ^х)	25	0,89	липкий

х) Модификация клея КВН бутадиен-нитрильным каучуком СКН-18.

Обсуждение результатов. На первой электронной микрофотографии (фиг. 1) изображена поверхность клеевой пленки КВН, не содержащая пластификатора (образец № 1, табл. I). Микроструктура поверхностного слоя образца однородна, без рельефа, характерная для гомогенных однофазных систем.

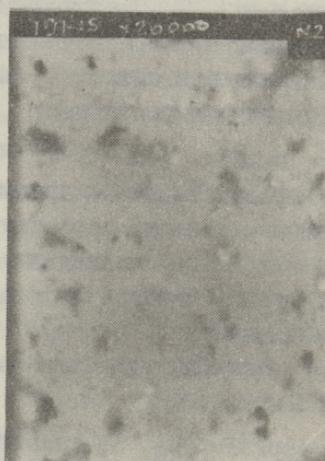
На второй микрофотографии (фиг. 2) (образец № 2, содержащий 25 % пластификатора, табл. I) виден четкий микро-рельеф поверхности клея, характеризующий гетерогенность системы.

На третьей (клей с каучуком и пластификатором - образец № 3, табл. I) поверхностная структура клея выражена еще более крупным рельефом.



Фиг. 1.

Электронная микрофотография клеевой пленки КВН, не содержащей пластификатора.



Фиг. 2.

Электронная микрофотография клеевой пленки КВН, содержащей 25 % пластификатора.

При сопоставлении микрофотографий разных образцов обнаружено, что увеличение размеров микронеровностей поверхности пленок клеев совпадает с увеличением их адгезионной прочности. Последняя, в свою очередь, находится в прямой зависимости от количества пластификатора, содержащегося в клее [1]. Следовательно, присутствие пластификатора в смеси и приводит к образованию микрогетерогенной структуры (сравни фиг. 1 и 2), что придает клею невысыхающие свойства. Величина элементов рельефа зависит от физико-механических свойств невысыхающего клея.

Действительно, как видно из фотографий образцов клея КВН (фиг. 2) и клея КВН-С (фиг. 3), содержащих равное количество пластификатора (25 %), размеры элементов структуры у этих клеев различны, различны и прочностные показатели. Как следует из экспериментов (табл. I), прочность клевого соединения у клея КВН-С с более крупными элементами микроструктуры выше прочности соединений на клее КВН.

Нами показано, что гетерогенность требуется для образования не только аутогезионных [2], но и адгезионных соединений. Кроме того, гетерогенность обеспечивается не только при определенном соотношении смола-каучук [2], но и при введении низкомолекулярного полярного пластификатора -

дибутилфталата [1]. Следовательно, требования к гетерогенности обобщаются для невысыхающих систем с различными составами.

Эти данные позволяют получить представление о предположительном механизме образования невысыхающих клеев и поведении его соединений. В основе этого механизма лежат современные понятия о смесях полимеров [3, 4, 5].

Гетерогенность, возникающая при совмещении компонентов невысыхающих клеев, является следствием их несовместимости. Известно, что в смесях полимеров в подавляющем числе случаев отсутствует истинная, термодинамическая совместимость, разделение смесей на дисперсную фазу и дисперсионную среду говорит о значительной степени однородности подобных смесей [5]. Однако даже подобная псевдосовместимость может легко нарушаться в случае изменения соотношения компонентов, вызываемого их миграцией или несбалансированностью. Вопрос о составе дисперсной фазы при этом остается открытым. Наиболее простой случай — это когда дисперсная фаза представляет собой модифицирующий агент в чистом виде. Более вероятно, однако, что она является относительно стабильным продуктом частичного совмещения модифицирующего агента и дисперсионной среды, мало совместимых с дисперсионной средой, служащей матрицей для гетерогенных включений. Кроме того, механизм пластификации может сводиться к экранированию молекулами пластификатора полярных групп клея [6].

Исходя из современных взглядов на образование и свойства пограничных слоев на границе раздела фаз [5] и несмотря на отсутствие полной ясности о природе таких слоев и ряде их конкретных физико-механических свойств, есть полная уверенность в их существовании практически во всех гетеро-



Фиг. 3.

Электронная микрофотография
клеевой пленки КВН-С, содержащей 25 % пластификатора.

генных системах. Также ясно, что свойства пограничных слоев не могут совпадать со свойствами как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Установлено, что они отличаются от компонентов системы по плотности, размеру надмолекулярных образований и другим показателям [7].

Для клеев, рассматриваемых в настоящей работе, пограничные слои могут образовываться также в силу локальной диффузии дибутилфталата, экранировавшего полярные молекулы фенолформальдегидной смолы. Ограниченная совместимость дибутилфталата со смолой (а также с каучуками, применяемыми в КВН) является причиной того, что подобная диффузия проходит на небольшую глубину и в течение определенного времени. Следовательно, процесс пластификации приводит не просто к образованию гетерогенной системы. Каждая частица дисперсной фазы окружена переходным пограничным слоем сложного переменного состава с постепенно изменяющейся концентрацией каждого компонента в нем. Природа и структура этого слоя имеет важное значение для понимания свойств невясыхающего клея КВН. С точки зрения фазовых явлений переходный слой отличается тем, что он может быть образован одновременно несколькими компонентами вследствие взаимной диффузии на границе раздела фаз. При этом основным составляющим является пластификатор, и только при его оптимальном содержании обеспечивается длительное существование переходного слоя и всей невясыхающей клеевой системы в целом. Это подтверждается экспериментально. Если количество пластификатора в клеевой смеси, а следовательно, и в переходном слое, ниже оптимума, то в течение какого-то отрезка времени его может быть достаточно для поддержания гетерогенности системы и получения хорошей прочности соединений. Однако со временем диффузия в переходном слое может пройти настолько глубоко, что действие пластификатора потеряет силу. Последний как бы "растворится" в клее. В процессе диффузии видимо разрушаются непрочные структуры дисперсной фазы, состоящие из пластификатора с компонентами клея и восстанавливаются надмолекулярные образования, присущие клею, не содержащему пластификатора. На практике это проявляется в самопроизвольном переходе невясыхающего клея в сухое состояние.

Оптимальное содержание пластификатора в клеевой смеси характеризуется устойчивой длительно существующей надмолекулярной структурой. При этом устанавливается равновесное состояние, при котором процесс диффузии протекает в течение бесконечно долгого времени. На практике такая клеевая смесь обладает стабильными, не изменяющимися во времени прочностными и невысыхающими свойствами.

При избытке пластификатора меняются условия совместности, растет толщина переходных слоев вплоть до образования самостоятельной фазы и исчезновения гетерогенности. Такая смесь в реальных условиях не имеет адгезионных свойств.

В ы в о д ы

1. Методом электронной микроскопии установлено, что структура невысыхающего клея КВН имеет гетерогенную природу, выраженную микрорельефом поверхности клеевого покрытия.

2. Установлена закономерная связь между величиной элементов микрорельефа поверхностной структуры клея и его прочностными свойствами.

3. Дано объяснение механизма образования невысыхающего клея КВН и поведения его адгезионных соединений при оптимальном и несбалансированном клеевом составе.

4. Установлено, что максимальная прочность невысыхающего клея типа КВН может быть обеспечена при существовании по крайней мере трех взаимосвязанных условий: оптимального содержания в композиции пластификатора, гетерогенности клеевой смеси и наличия микрорельефа поверхности, с увеличением размеров элементов которого, возрастают прочностные показатели связующего.

5. Выяснено, что метод электронной микроскопии позволяет производить качественную оценку невысыхающих клеев, используя для этого различие в их поверхностной структуре.

Л и т е р а т у р а

1. Внсоцкий С.Л., Сепп Х.Р., Кийслер К.Р. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 390, с. 103-106.

2. Н о с к , С . W . , А б б о т т , А . N . Topography of pressure-sensitive adhesive films. - Rubber Age, Dec. 1957, 471-475.

3. Ш в а р ц А . Г . , Д и н з б у р г Б . Н . Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М . , Х и м и я , 1972. 224 с .

4. Г у л ь В . Е . Структура и прочность полимеров. М . , Х и м и я , 1978. 328 с .

5. Л и п а т о в Ю . С . Физическая химия наполненных полимеров. М . , Х и м и я , 1977. 304 с .

6. Энциклопедия полимеров, т. 2. М . , Советская энциклопедия, 1974, с. 320-325, 628.

7. Ш и л о в В . В . и др. Изучение микрогетерогенности сплавов полиэтилена и полиоксиметилена рентгеновским методом. Высокомолекулярные соединения, т. (А) ХУШ, № 12, 1976, 2793-2799.

S. Vysotsky, A. Freidin

Self-Adherent Materials V

On the Surface Structure of Waterproof Pressure Sensitive Adhesive

Summary

The surface structure of waterproof permanently tacky adhesive has been studied by means of electron microscopy. It is shown that the tacky adhesive layer has heterogeneous structure with a well-defined microrelief on the adhesive surface. The bigger the dimensions of the elements, the higher is the strength of the joint. The behaviour of this glue in adhesive joint in optimum as well as in non-balanced adhesive composition has been explained. The results of electron microscopic analysis enable to evaluate the properties of pressure sensitive adhesives from the differences in their surface structure.

О СКОРОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВЫХ КЛЕЕВ В КЛЕЕВОМ ШВЕ

При изготовлении клеенных деревянных конструкций скорость отверждения клея определяет время запрессовки, которое обычно определяет производительность пресса и всей технологической линии. Для ускорения скорости склеивания в фанерной и мебельной промышленности широко применяется горячее прессование. Применение температуры отверждения 100–120 °С при изготовлении крупногабаритных и сложных конструкций технически затруднено. Но технически вполне осуществимым является применение для ускорения склеивания более умеренных температур (30–70 °С). При определении эффективности применения таких температур нужно иметь математические зависимости для описания влияния температуры на скорость отверждения. Ниже на примере клеев ДФК-1АМ и ДФК-14 представлена методика эксперимента и расчета влияния температуры на скорость возрастания прочности.

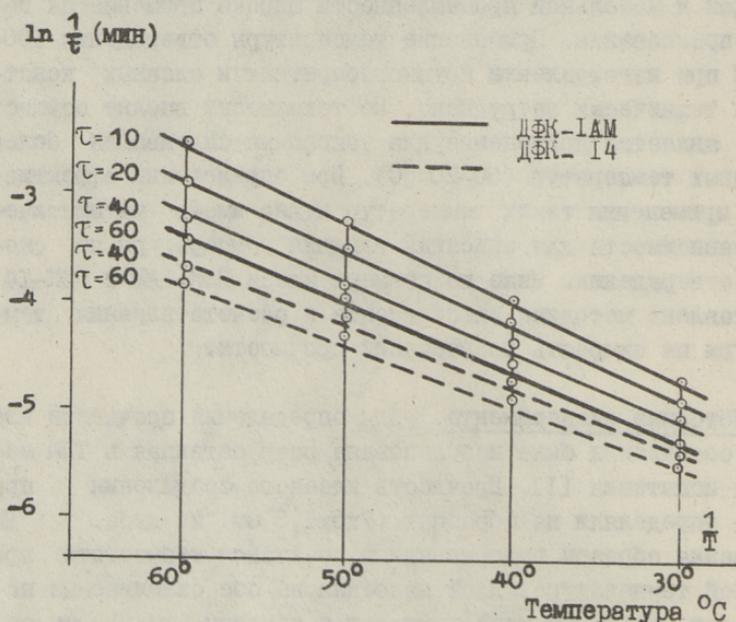
Методика эксперимента. Для определения прочности клевого соединения была использована разработанная в ТПИ методика испытания [1]. Прочность клевого соединения при сдвиге определяли на образцах (7х5х1,5 см) из дуба. До склеивания образцы выдерживали в воздушном термостате при заданной температуре. Клей наносили на обе склеиваемые поверхности, излишний клей выжимали и образцы помещали обратно в термостат. Через определенные интервалы времени образцы вынимали и сразу испытывали на прочность.

Методика расчета. Отверждение клеев является результатом протекания ряда сложных химических и физических процессов, адекватное математическое описание которых в настоящее время является неосуществимым. В [2] была предло-

жена методика описания скорости отверждения резорциновых клеев (на основе изменений вязкости), используя приближенные полуэмпирические зависимости. Применяв аналогичный подход, предполагали, что при разных температурах моменту достижения одинаковой прочности отвечает одинаковая степень прореагирования и время, требуемое для достижения этой прочности обратно пропорционально константе скорости. Влияние температуры учитывали по Аррениусу:

$$k_{\text{усл}} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (I)$$

где $k_{\text{усл}}$ - условная константа скорости, равная $\frac{1}{t}$;
 t - время, требуемое для достижения заданной расчетной прочности;
 k_0 - предэкспоненциальный множитель;
 E - энергия активации.

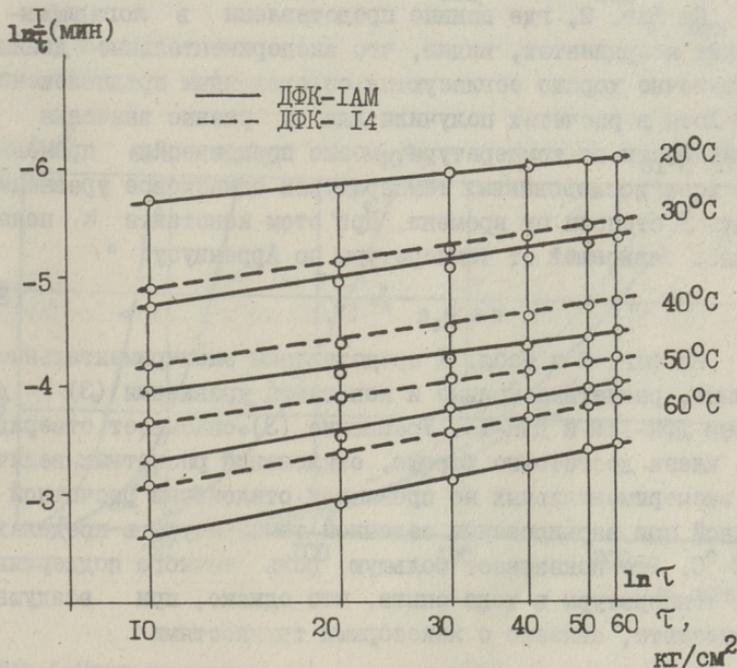


Фиг. 1. Зависимость $\ln \frac{1}{t}$ от $\frac{1}{T}$ для различных значений прочности τ (на фигуре τ в $\text{кг}/\text{см}^2$).

Результаты для клеев ДФК-1АМ и ДФК-14 представлены на фиг. 1 и в табл. I. При этом значения, требуемые для достижения заданной прочности, получены графическим интерполированием экспериментальных данных.

Таблица I
Значения констант уравнения (I) и (3)

Интервал расчетной прочности	ДФК-IAM		ДФК-I4	
	$k_{0,1}$ МИН ⁻¹	E_1 ККАЛ/МОЛЬ	$k_{0,2}$ МИН ⁻¹	E_2 ККАЛ/МОЛЬ
Уравнение (I)				
$\tau = 10$ КГ/СМ ²	$3,37 \cdot 10^8$	14,7	$4,50 \cdot 10^6$	12,1
$\tau = 20$ КГ/СМ ²	$6,81 \cdot 10^7$	13,8	$2,67 \cdot 10^6$	11,9
$\tau = 40$ КГ/СМ ²	$2,01 \cdot 10^7$	13,2	$3,67 \cdot 10^5$	10,9
$\tau = 60$ КГ/СМ ²	$8,30 \cdot 10^6$	12,8	$3,27 \cdot 10^5$	10,9
Уравнение (3)				
$\tau = 0-60$ КГ/СМ ²	$10,3 \cdot 10^{23}$	40,4	$9,43 \cdot 10^{18}$	33,6



Фиг. 2. Зависимость $\ln \frac{1}{t}$ от $\ln \tau$ для различных температур отверждения.

Для описания хода отверждения при константной температуре предложенные в [2] уравнения не дали положительных результатов. Изменение прочности во времени происходит по

S-образной кривой – после начального медленного периода следует быстрый рост, переходящий в период постепенного приближения к конечной величине прочности. В данной работе исследовалась стадия быстрого роста прочности. Хотя графически рост прочности в этой стадии выглядит аналогичным изменению вязкости, нужно при его математическом описании, в отличие от описания изменения вязкости, учитывать и влияние перехода на стадию замедления роста прочности. Имея в виду математическую сложность вопроса решили ограничиться выводом несложной практической формулы для расчетов. При этом предположили, что прочность является в степенной зависимости от времени:

$$\tau = k t^n, \quad (2)$$

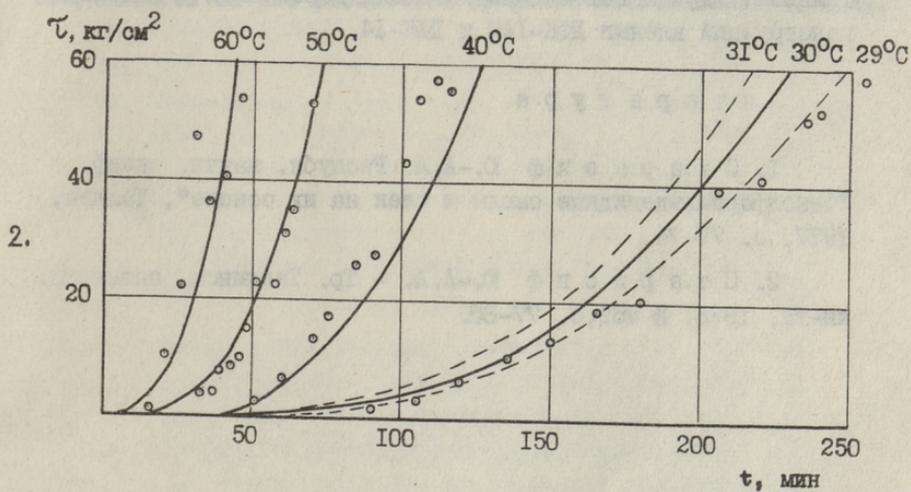
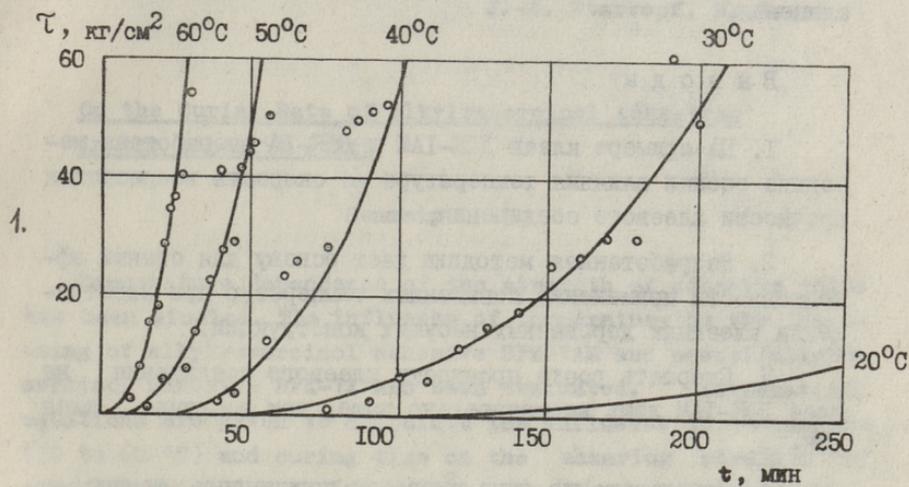
где τ – прочность клеевого соединения;
 n, k – константы уравнения.

На фиг. 2, где данные представлены в логарифмических координатах, видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются со сделанным предположением. Хотя в расчетах получили для n разные значения в зависимости от температуры, можно практически применить при всех исследованных температурах одинаковое уравнение третьей степени от времени. При этом константа k полагалась зависящей от температуры по Аррениусу:

$$\tau = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} t^3, \quad (3)$$

На фиг. 3 и табл. I представлены экспериментальные данные, расчетные кривые и константы уравнения (3) для клеев ДФК-1АМ и ДФК-1А. Уравнение (3) описывает отверждение клеев достаточно хорошо, отклонения расчетных величин от экспериментальных не превышали отклонений расчетной кривой при варьировании заданной температуры в пределах 1–2 °С. Это показывает большую роль точного поддержания температуры в ходе опыта, что однако, при воздушном термостате, связано с некоторыми трудностями.

Выведенные уравнения могут быть применены при оценке влияния температуры (в пределах 20 – 60 °С) при склеивании деревянных конструкций клеями ДФК-1АМ и ДФК-1А. При этом следует учитывать конкретные условия теплообмена. Если сравнивать между собой клеи ДФК-1АМ и ДФК-1А, то довольно большая разница в жизнеспособности (при 20 °С



Фиг. 3. Прочность клевого соединения в зависимости от времени отверждения, рассчитанная по уравнению (3):
 1 - клей ДФК-1АМ; 2 - клей ДФК-14.

1,5 часа для ДФК-1АМ и 3,5 часа для ДФК-14) относительно мало отражается на скорости роста прочности клеевого соединения.

В ы в о д и

1. На примере клеев ДФК-1АМ и ДФК-14 разработана методика оценки влияния температуры на скорость возрастания прочности клеевого соединения.

2. Разработанная методика дает основу для оценки эффективности применения повышенных температур при изготовлении клеенных деревянных несущих конструкций.

3. Скорость роста прочности клеевого соединения на клею ДФК-1АМ лишь незначительно выше, чем в случае клея ДФК-14.

4. Использование даже умеренно повышенных температур (30-70 °С) позволяет значительно повысить производительность при изготовлении клеенных деревянных несущих конструкций клеями ДФК-1АМ и ДФК-14.

Л и т е р а т у р а

1. Старкопф Ю.-А.А. Республ. научн. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1977, с. 73-74.

2. Старкопф Ю.-А.А. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 77-83.

On the Curing Rate of Alkylresorcinol Adhesives
in the Adhesive Joint

Summary

Temperature dependence of the strength of adhesive joint has been studied. The influence of temperature on the hardening of alkylresorcinol adhesive DFK-1AM and phenol/alkylresorcinol adhesive DFK-14 has been evaluated. Mathematical equations are given to calculate the influence of temperature (20 to 60 °C) and curing time on the shearing strength of adhesive joint (up to 60 kg/cm²). Given mathematical relationships can be used to evaluate the effect of elevated temperatures in the production of glued wooden constructions.

С о д е р ж а н и е

I.	П.Г. Кристьянсон, Э.В. Арро, А.О. Суурпере. Реакция амидометилирования. Сообщение XIII. Исследования реакции алкилрезорцинов с <i>N</i> -оксиметил- ϵ -капролактамом.	3
2.	Х.П. Оя, П.Г. Кристьянсон, Т.К. Вялимяэ. Реакция амидометилирования. Сообщение XIV. Спектроскопическое исследование структуры N,N' -[(1,3-диокси-фенил)-4,6-диметил]-ди- ϵ -капролактама.	13
3.	К.Ю. Сиймер, И.А. Курвитс, А.А. Рейспере. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение XIII. Влияние ацетона на реакцию резорцина с формальдегидом.	25
4.	К.Р. Кийслер, Р.Л. Карус. Некаталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение XIV. Реакция формальдегида с капролактамом и этиленгликолем.	35
5.	Х.В. Липпмаа, А.И. Оливсон. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение УП. Влияние различных катализаторов на химическую структуру резорцинформальдегидной смолы.	45
6.	Т.К. Капс, А.А. Тынниссон. Каталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение III. Об олигомерном составе продукта оксиметилирования фенола.	55
7.	Ю.Ф. Вабаоя. Реакция смеси резорцинов и мочевины с формальдегидом и резорцина с метилолмочевинами.	61
8.	Т.Ф. Сильд О структурировании дивинилацетиленовых олигомеров в присутствии кислорода.	71
9.	Х.Э. Раудсепп. Количественное определение резорцина и 5-метилрезорцина в продуктах поликонденсации методом тонкослойной хроматографии.	77
10.	Х.Р. Сепп, С.Л. Высоцкий. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение IV. О влиянии толщины клеевого слоя на прочностные показатели.	83
11.	С.Л. Высоцкий, А.С. Фрейдин. Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение У. О структуре невысыхающего клея типа КВН.	89
12.	Ю.-А.А. Старкопф, М.Х. Эверт. О скорости отверждения алкилрезорциновых клеев в клеевом шве.	97

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

Сборник статей III

УДК 542.953:547.466.3+547.565.2

Реакция амидометилирования. Сообщение XIII.

Исследование реакции алкилрезорцинов с N-оксиметил- ϵ -капролактамом. Кристьянсон П.Г., Арро Э.В., Суурпере А.О. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 49I, с. 3-II.

Исследована реакция алкилированных резорцинов с N-оксиметил- ϵ -капролактамом. Показано, что в присутствии кислотного катализатора реакция протекает только по механизму амидометилирования. Определяющими в спектрах ПМР продуктов амидометилирования смеси сланцевых алкилрезорцинов являются сигналы протонов соответствующих соединений 5-метилрезорцина. На примере 2,5-диметилрезорцина показано успешное амидометилирование более алкилированных резорцинов. Интерпретированы сигналы протонов метиленовых и метильных групп в спектрах ПМР продуктов реакции амидометилирования алкилрезорцинов.

Таблиц - I, фигур - 3, библиографических наименований - 5.

УДК 678.632'523'2I+547.466.3:543.422.23

Реакция амидометилирования. Сообщение XIV.

Спектроскопическое исследование структуры N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди- ϵ -капролактама. Оя Х.П., Кристьянсон П.Г., Вялимяэ Т.К. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 49I, с. 13-23.

Из смеси продуктов реакции резорцина с N-оксиметил- ϵ -капролактамом выделен N,N'-[(1,3-диоксифенил)-4,6-димер-

тил)-ди-ε-капролактама. Молекулярная структура этого соединения однозначно установлена по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C . По карбонильной области ИК-спектра показано, что в молекуле названного вещества образуется внутримолекулярная Н-связь $\text{C} = \text{O} \dots \text{HO}$.

Фигур - 4, библиографических наименований - II.

УДК 678.632'523'22+547.284.3:543.422.25

Некаталитическая реакция оксиметилирования.

Сообщение XIII. Влияние ацетона на реакцию резорцина с формальдегидом. Сиймер К.Ю., Курвитс И.А., Рейспере А.А. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 49I, с. 25-34.

Исследована некаталитическая реакция резорцина с формальдегидом в присутствии ацетона при 50 °С. Определены эффективные константы скорости реакции оксиметилирования резорцина, и методом нелинейной регрессии вычислены значения констант в кинетическом уравнении для четырехкомпонентной системы. Методом ПМР изучено протекание реакций оксиметилирования и поликонденсации в системе.

Фигур - 4, библиографических наименований - II.

УДК 547.28I.I+547-3I8+547.422.22:54I.I27.2

Некаталитическая реакция оксиметилирования.

Сообщение XIV. Реакция формальдегида с капролактамом и этиленгликолем. Кийслер К.Р., Карус Р.Л. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 49I, с. 35-43.

Исследована реакция капролактама с формальдегидом в этиленгликоле при 60 °С в широком диапазоне концентраций в длительных опытах (1000-1500 ч). Найдено, что реакция является обратимой. Представлена схема реакции, по которой формальдегид участвует в реакции в виде полуацетала этиленгликоля. Константа равновесия реакции выведена через молярные соотношения компонентов. Параллельно с основной реакцией протекает реакция формальдегида с этиленгликолем,

продуктом которой является циклический ацеталь - диоксолан.

Таблиц - 1, фигур - 6, библиографических наименований - 4.

УДК 678.632'523'21:543,422.23

Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение УП.

Влияние различных катализаторов на химическую структуру резорцин-формальдегидной смолы.

Липпмаа Х.В., Оливсон А.И. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 491, с. 45-53.

Полным структурным анализом резорцин-формальдегидной смолы (Р:ФА = 1:0,5 в водном растворе, 8 ч/80 °С) при помощи комбинированного метода ГПХ/¹³С ЯМР получены данные для оценки изомерного состава резорциновых смол по спектрам ¹³С ЯМР. До отверждения изомерный состав резорцин-формальдегидных смол относительно мало зависит от среды (Н₂О, этиловый спирт) и применяемых катализаторов (NaOH, GMT, Mg(OCOSn₃)₂). Степень замещения в положении 2 резорцина (между двумя гидроксильными группами) остается низкой (10-18 % 2,4'-метиленовых групп от всех метиленов. Впервые удалось исследовать отвержденные смолы методом ¹³С ЯМР высокого разрешения в твердых телах и оценить их изомерный состав.

Таблиц - 2, фигур - 3, библиографических наименований - 3.

УДК 547.568.5:543.544.42

Каталитическая реакция оксиметилирования. Сообщение Ш. Об олигомерном составе продукта оксиметилирования фенола.

Капс Т.К., Тынниссон А.А. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 491, с. 55-59.

Исследовано влияние соотношения фенол:формальдегид (Ф:ФА) (1:1,6; 1:2,0; 1:2,4; 1:2,8; 1:3,2) на реакции оксиметилирования (РО). Определили содержание 2-метиллолфенола (2-МФ) и соотношение 2-МФ:4-метиллолфенола (4-МФ) в продуктах РО методом тонкослойной хроматографии. В данных условиях практически половина исходного Ф превращается в монометиллолпроизводные за 10-15 минут от начала РО.

При исходном соотношении Ф:ФА 1:2,4 РО происходит относительно медленно и в начальной стадии РО образуется меньше монометиллолпроизводных.

Таблиц - 3, библиографических наименований - 7.

УДК 547.495.2+547.565.2:541.127.2

Реакция смеси резорцинов и мочевины с формальдегидом и резорцина с метилолмочевинами. Вабаоя Ю.Ф. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 491, с. 61-70.

Исследована некаталитическая реакция смеси резорцинов и мочевины с формальдегидом и резорцина с метилолмочевинами. Выведены зависимости экспериментальных констант скорости от исходных молярных соотношений компонентов. Обсуждается механизм реакции и различная реакционная способность мочевины в молекулярных комплексах с резорцинами.

Таблиц - 2, фигур - 6, библиографических наименований - 6.

УДК 667.663.26

О структурировании дивинилацетиленовых олигомеров в присутствии кислорода. Сьюльд Т.Ф. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 491, с. 71-76.

Проведено исследование структурирования дивинилацетиленовых олигомеров в присутствии кислорода при 60 °С. Показано, что кислород не участвует в образовании трехмерной структуры полимера, а расходуется в процессах окислительного старения.

Таблиц - 1, фигур - 2, библиографических наименований - 4.

УДК 543.544.42:678.632'0'21

Количественное определение резорцина и 5-метилрезорцина в продуктах поликонденсации методом тонкослойной хроматографии. Раудсепп Х.Э. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 491, с. 77-81.

Разработана методика для разделения и определения резорцина и 5-метилрезорцина в продуктах их реакции с фор-

мальдегидом или N-оксиметил-ε-капролактамом при помощи тонкослойной хроматографии. Применяли непрерывное хроматографирование на пластинках "Silufol UV 254". Элюентом служила смесь бензол-метанол-уксусная кислота (100:6:4). Для измерения количества резорцинов использовали их элюирование с пластинки и определяли оптическую плотность элюата с помощью УФ-спектрофотометрии.

Таблиц - 2, библиографических наименований - 16.

УДК 668.395.7

Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение IV.
О влиянии толщины клеевого слоя на прочностные
показатели. Сепп Х.Р., Высоцкий С.Л. - Труды
Таллинского политехнического института, 1980,
№ 491, с. 83-87.

Исследовалось влияние толщины клеевого слоя на адгезионные свойства самоприклеивающихся стеклоткани и алюминиевой фольги. Выяснено, что зависимость прочности клеевого шва от его толщины является линейной до толщины ~ 600 микрон, а затем на определенном уровне стабилизируется. Подтверждена зависимость роста прочностных показателей от времени контакта самоприклеивающегося материала с субстратом.

Фигур - 2, библиографических наименований - 4.

УДК 668.395.7

Самоприклеивающиеся материалы. Сообщение V.
О структуре невысыхающего клея типа КВН.
Высоцкий С.Л., Фрейдин А.С. - Труды Таллинского
политехнического института, 1980, № 491, с. 89-95.

Приведены результаты электронно-микроскопического исследования структуры невысыхающих клеев типа КВН. Показано, что структура невысыхающего клеевого покрытия имеет гетерогенную природу, выраженную микрорельефом на поверхности адгезива, с увеличением размеров элементов которого возрастает прочность связующего. Дано объяснение поведению клея в адгезионных соединениях при оптимальном и несбалансиро-

ванном клеевом составе. Выяснена возможность качественной оценки невысыхающих клеев, исходя из различия в их поверхностной структуре.

Таблиц - I, фигур - 3, библиографических наименований - 7.

УДК 539.415:668.395.6+678.632'523'21

О скорости отверждения алкилрезорциновых клеев в клеевом шве. Старкопф Ю.-А.А., Эверт М.Х. - Труды Таллинского политехнического института, 1980, № 491, с. 97-103.

В данной работе исследовалось влияние температуры на скорость роста прочности клеевого соединения древесины на примере алкилрезорцинового клея ДФК-1АМ и фенолалкилрезорцинового клея ДФК-14. Выведены уравнения для описания влияния температуры (от 20 до 60 °С) и времени отверждения на величину прочности клеевого соединения (применяемые для расчетных прочностей до 60 кг/см²). Данные уравнения могут быть применены при оценке эффективности использования повышенных температур при склеивании несущих деревянных конструкций.

Таблиц - I, фигур - 3, библиографических наименований - 2.



Цена 80 коп.