TALLINN

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

459

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

TPI
'78

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

Сборник статей II

Ер.6.7

459

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРИ '78

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 668.395.6:678.632'32'21

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ

Сборник статей П

Таллин - 1978

ENSV RSV
Teaduslik
Raamatukogu
IV
Teaduste Akadee

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 668.395.7

Э.Б.Ряямет, С.Л.Высоцкий, Х.Р.Сепп

САМОПРИКЛЕИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ ФЕНОЛО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Обзор

Клей водостойкий невысыхающий (КВН), разработанный на основе феноло-каучуковых смесей [I], стал основой производства целого ряда самоприклеивающихся материалов. Особенностью клея КВН, отличающей его от других каучуковых клеев, является теоретическая обоснованность создания рецептур из разнополярных компонентов, в совокупности образующих невысыхающие, высокопрочные атмосферостойкие покрытия [2].

В процессе разработки новых изделий с невысыхающим клеевым слоем оказалось необходимым модифицирование клея для каждого определенного вида основы. Такая необходимость вызвана сложными миграционными явлениями, заключающимися в проникновении некоторых компонентов невысыхающего покрытия в основу или составляющих основы в клей [3]. В обоих случаях первоначальные свойства клеевого слоя претерпевают изменения, компенсация которых достигается регулированием рецептуры [4]. При этом обязательным условием является стабильность адгезионных характеристик в процессе всего времени хранения готового изделия до его наклеивания на субстрат. Изменение состава адгезива допустимо только в пределах, которые отрицательно не влияют на прочностные показатели клеевого шва [5]. Определенная автономность клеевого слоя достигается нанесением между основой и невысыхающим клеем промежуточного покрытия, выполняющего роль защитного экрана, предотвращающего миграционные явления [6].

С точки зрения инертности по отношению к клеевому слою, основы можно разделить на три категории. К первой категории

основ, не влияющих на состав клея, следует отнести фольгу металлическую - алюминиевую, латунную и т.д. -, стекло и ткани из стекла. Ко второй категории относятся основы, обладающие той или иной адсорбционной способностью - малопластифицированная ПВХ-пленка; к третьей - основы с большим содержанием пластификатора, способного мигрировать в клей - павинол, пластифицированные синтетические пленки (табл. I).

Таблица I

Влияние основы самоприклеивающегося материала на физико-химические свойства невысыхающего клея

Основа	Категория основы	Клей, оптимальный для основы		
		I категории	II категории	III категории
Фольга алюминиевая	I	+	и	с
Малопластифицированная ПВХ-пленка	II	с	+	с
Павинол	III	и	и	+

Обозначения: + - клеевое покрытие обеспечивает оптимальную адгезионную прочность для данной основы;
с - клеевое покрытие становится сухим, теряет адгезию к субстрату;
и - клеевое покрытие приобретает избыток пластификатора, прочность значительно снижается, приближаясь к нулевой.

Стабилизация состава и свойств клея под влиянием основы происходит за 15-20 дней, в течение которых мигрирующие компоненты достигают определенного равновесного уровня [3].

В таблице I приведена характеристика прочности клеевого шва без указания цифровых величин, которые при оптимальной рецептуре зависят в первую очередь от толщины клеевого покрытия. Варьирование толщины клеевого слоя КВН позволяет приводить прочностные показатели в соответствие с техническими требованиями на изделие (от 0,I до 6 кгс/см), исключая необоснованный расход клея [7].

Модифицирование клея КВН эпоксидными смолами дает

возможность производить термоотверждение невысыхающего клеевого шва, переводя пластическую форму адгезива в конструкционную. При этом прочность на сдвиг с 0,5 кгс/см^2 увеличивается до 80 кгс/см^2. Отверждение происходит при 130°С [7, 8].

Перспективными при хранении и транспортировке являются невысыхающие клеевые пленки КВН на временной основе - антиадгезионной бумаге [7]. Такой вид готового к употреблению адгезива позволяет переснимать его с антиадгезионной бумаги на субстрат непосредственно на месте использования изделия, или дублировать невысыхающий клеевой слой постоянной основой, минуя зону сушки. При этом исключается воздействие температуры и растворителей на материал основы, что, например, в случае тонкой ПВХ-пленки совершенно недопустимо.

Клей КВН и его модификации обладают характерной особенностью увеличивать первоначальную прочность клеевого соединения во времени не только при комнатной температуре, но и в условиях ускоренного старения [9]. На базе КВН созданы следующие самоприклеивающиеся изделия: фольга (ТУ 205/6 ЭССР 277), стеклоткань (ТУ 205 ЭССР 222-74), павинол (ТУ 205 ЭССР 181-73), шумоизоляционное обивочное покрытие на пенополиуретане (ТУ 205/6 ЭССР 177), обои, бумага, ПВХ-пленка и др., со свойствами, обеспечивающими возможность их применения во всех климатических зонах [10].

Литература

1. Кийслер К.Р., Сийрак М.А., Высоцкий С.Л. и др. Авт. свид. СССР № 276297, заявл. 25.04.1969, № 1326081/23-5, опубл. 22.10.1970.

2. Высоцкий С.Л., Кийслер К.Р., Сепп Х.Р., Эханд Я.А., Касеметс У.Р. Авт. свид. СССР № 479795, заявл. 29.10.1973, № 1963611/23-5, опубл. 20.11.1975.

3. Высоцкий С.Л., Сепп Х.Р., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 97-102.

4. V õ s o t s k i, S., K i i s l e r, K., S e p p, H., K a s e m e t s, U. Informatsiooniseeria III. "Kohalik tööstus", 1973, 8, № 7, lk. 6-8.

5. В ы с о ц к и й С.Л., К и й с л е р К.Р., С и й р а к М.А. и др. Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов. Часть 2. Л., "Знание" 1971, с. 65-66.

6. 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. 109-113.

7. 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. Новые клеи и технология склеивания. М., "Знание", 1976, с. 77-79.

8. 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. Авт. свид. СССР № 480742, заявл. 05.03.1974, № 2000691/23-5, опубл. 10.10.1975.

9. 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. 103-106.

10. 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. Новые клеи и технология склеивания. М., "Знание", 1973, с. 83.

E. Raamet, S. Vysotski, H. Sepp

Self-Adherent Materials on the Basis of Phenol-Caoutchouc Compositions. Review

Symmary

Theoretical development, physical properties and mechanical performance of pressure-sensitive phenol-caoutchouc adhesive formulations and self-adherent materials, produced by using these adhesives, have been reviewed.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 542.593:547.466.3+547.565.2

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ
Сообщение IX

Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии кислоты

В наших предыдущих сообщениях [I, 2, 3] показано, что и резорцин, и 5-метилрезорцин с N-оксиметил-ε-капролактамом при молярном соотношении I:0,25 реагируют по механизму амидометилирования. Выяснено, что продукт амидометилирования состоит из двух изомеров N-(I,3-диоксибензил)-ε-капролактама. Однако уже при молярном соотношении I:0,5 параллельно протекают реакции амидометилирования и оксиметилирования [I, 3],и в продукте амидометилирования обнаружены в небольших количествах N,N'-[(I,3-диоксифенил)-диметил]-ди-ε-капролактамы [4, 5].

В то же время реакция резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии NaOH является реакцией оксиметилирования, причем низкая скорость этой реакции по сравнению с амидометилированием определяется низкой скоростью разложения N-оксиметил-ε-капролактама [6].

Наши опыты показали, что дальнейшей реакции между N-(I,3-диоксибензил-)-ε-капролактамами и N-оксиметил-ε-капролактамом в условиях проведения опытов (80°С) практически не происходит. При I00°С реакция между ними протекает, но связанный формальдегид N-оксиметил-ε-капролактама распределяется примерно одинаково между реакциями амидометилирования и оксиметилирования, и, следовательно, образуются сложные продукты реакции с суммарным соотношением амидометильных групп и метиленовых мостиков 3:I.

В данном сообщении более подробно исследуется реакция резорцина, а также 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии каталитического количества HCl, отличающаяся от реакции в присутствии большого количества HCl, при котором продукты амидометилирования начальной стадии реакции полностью разлагаются с образованием продуктов поликонденсации [I].

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли высушенные в вакууме резорцин (Р) (марка ч.д.а.) и 5-метилрезорцин (МР) (E. Merck. Darmstadt), N-оксиметил-ε-капролактам (МКЛ), полученный в среде кипящего бензола из ε-капролактама и формалина и перекристаллизованный из этилового эфира (молекулярный вес I44, содержание азота 9,80%, содержание связанного формальдегида 6,83 мэкв/г), а также N-(I,3-диоксибензил-2)-ε-капролактам (2-изомер Р), выделенный из смеси изомеров в виде нерастворимой части в ацетоне [2] и N-(5-метил-I,3-диоксибензил-2)-ε-капролактам (2 изомер МР), выделенный по [3].

Опыты проводили в расплаве исходных компонентов, В качестве основного метода анализа использовали спектроскопию ПМР, аналогично нашим предыдущим сообщениям [I-3]. Спектры ПМР в ходе реакции в зависимости от растворимости взяты в пиридине и $(CD_3)_2CO$ (ДА), а также отдельно для растворимой и нерастворимой частей в тех же растворителях.

Основные экспериментальные данные представлены в виде таблицы. Необходимо отметить, что реакция Р с формальдегидом в присутствии ε-капролактама и каталитического количества HCl в основном протекает по механизму оксиметилирования. Следовательно, обязательным условием для связывания ε-капролактама в продукт амидометилирования и в присутствии HCl является реакция Р с МКЛ.

Выводы

I. Исследована реакция резорцина, а также 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии HCl.

2. Показано, что в присутствии каталитического количества HCl реакции резорцинов с N-оксиметил-ε-капро-

Таблица I

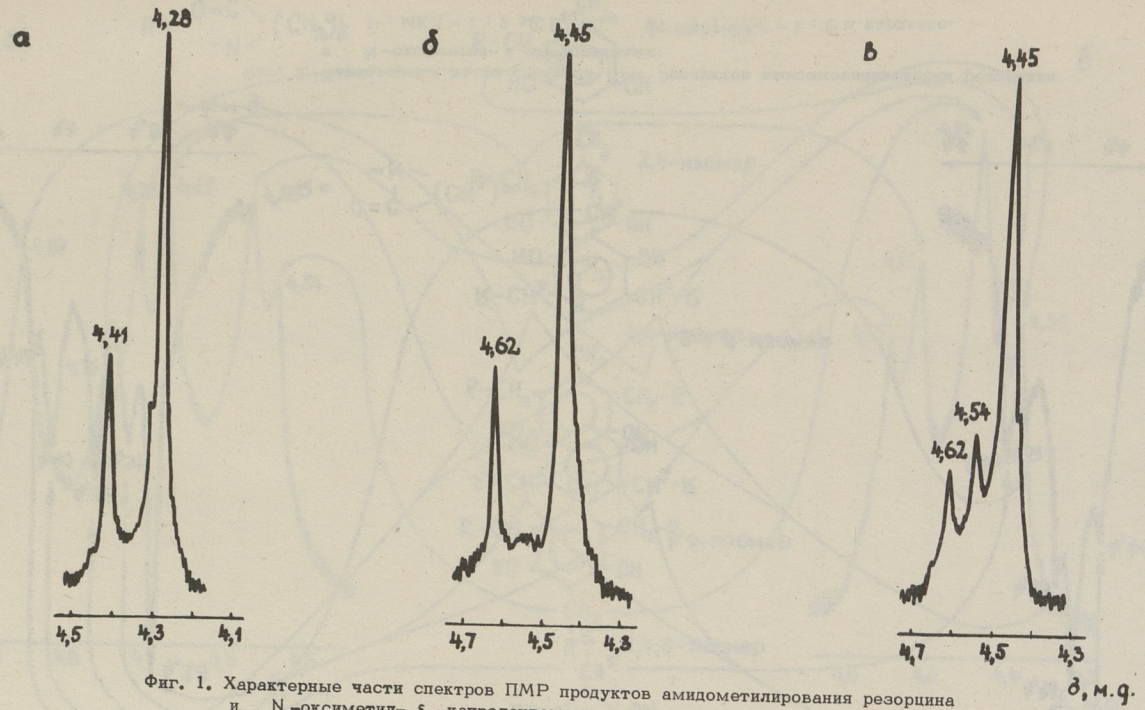
Экспериментальные данные

№ опыта	Исходные вещества в молях			Описание опыта	Полученные результаты
	Р	МКЛ	HCl		
I	2	3	4	5	6
I	I	0,25 0,5 0,75 I	0,00I	К Р прибавляли HCl и конденсировали при 80°С в расплаве с МКЛ, прибавляя по 0,25 моля до исчезновения МКЛ из реакционной смеси	В отличие от опытов в [I], в присутствии каталитического количества HCl протекает только реакция амидометилирования. По спектрам ПМР только при соотношении Р:МКЛ=I:0,25 продукт амидометилирования является смесью двух изомеров N-(I,3-диоксибензил)-ε-капролактама. При увеличении количества МКЛ состав продукта амидометилирования усложняется (см. фиг. I). Если спектр (Р:МКЛ=I:I) в ДА практически совпадает со спектром смеси изомеров, выделенный по [2], то в пиридине появляется новый сигнал, хотя общее соотношение 2- и 4-замещения в молекуле Р сохраняется.
2	I	2	0,0005	К Р прибавляли HCl и МКЛ и конденсировали при 70°С в расплаве в течение	Происходит только реакция амидометилирования. Спектры конечных продуктов реакции приведены на фиг. 2. В ходе реакции происходят следующие изменения: в начальной стадии спектр в ДА анало-

I	2	3	4	5	6
				I8 часов до исчезновения МКЛ.	гичен спектру на фиг. I-а, а в пиридине - спектру на фиг. I-в. По изменениям спектров в ДА и пиридине в процессе протекания реакции было установлено образование N,N'-[I,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактама (2,4-изомера). Логично, что параллельно образуется и симметричный N,N'-[(I,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактам (4,6-изомер), типичный сигнал которого совпадает с сигналом 4-изомера [2,3]. Уже при реагировании более I моля МКЛ, заметно образование и N, N', N''-[(I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама (2,4,6-изомера). В конечном продукте реакции МКЛ распределяется приблизительно одинаково между 2,4-; 4,6-и 2,4,6-изомерами и, следовательно, в смеси остается часть 4-изомера.
3	I	3	0,0005 0,00I	К Р прибавляли HCl и МКЛ и конденсировали при 70°С в расплаве в течение 6 часов, после чего добавляли еще 0,0005 моля HCl и конден-	Дополнительно к предыдущему выясняется, что в конце опыта в спектре преобладающими становятся сигналы, характерные для 2,4,6-изомера. При реагировании около 2 и более молей МКЛ, реакционная смесь теряет полную растворимость в ДА. Спектр осадка в пиридине показывает, что нерастворимой частью является 4,6-изомер (4-изомер

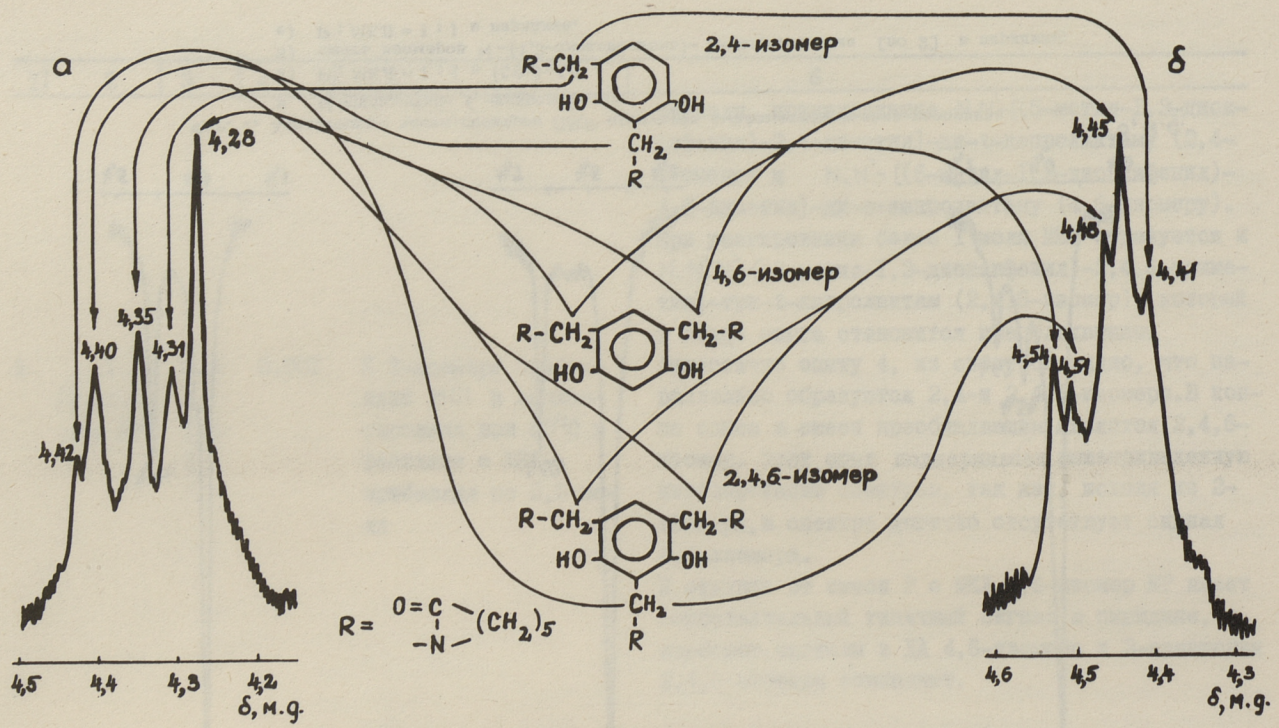
I	2	3	4	5	6
				сировали I2 часов при 80°С и I2 часов при I00°С	хорошо растворяется в ацетоне [2]). Из растворимой в ацетоне части при охлаждении выкристаллизовывается 2,4,6-изомер ввиду его преобладающего содержания. При I00°С в спектре появляется типичный сигнал N,N'-метилендикапролактама (4,86 м.д. в ДА), и спектр усложняется ввиду образования в продукте амидометилирования дополнительных метиленовых мостиков реакции поликонденсации.
4	I (2-изомер Р)	0,5 I I,5 2	0,00I	К 2-изомеру прибавляли HCl и конденсировали при 80°С в расплаве с МКЛ, прибавляя по 0,5 моля	Из спектров в ДА видно, что в начальной стадии реакции параллельно образуются 2,4- и 2,4,6-изомеры. В конце опыта в смеси преобладающим является 2,4,6-изомер. Этот опыт поддерживает вышеприведенную интерпретацию спектров, так как, исходя из 2-изомера, в спектре логично отсутствует сигнал 4,6-изомера.
5	I (МР)	0,5 I I,5 2 2,5 3	0,00I	К МР прибавляли HCl и конденсировали при 80°С в расплаве с МКЛ, прибавляя по 0,5 моля	Протекает только реакция амидиметилирования. Ход реакции аналогичен реакции Р с МКЛ. Для примера на фиг. 3 приведены спектры реакционной смеси МР:МКЛ=I:2. Уже при реагировании 0,5 моля МКЛ, кроме сигналов изомеров N-(5-метил-I,3-диоксибензил)-ε-капролактама [3], появляются новые

I	2	3	4	5	6
					сигналы, принадлежащие N,N'-[(5-метил-I,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактаму (2,4-изомеру) и N,N'-[(5-метил-I,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактаму (4,6-изомеру). При реагировании более I моля МКЛ образуется и N,N',N''-[(5-метил-I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактам (2,4,6-изомер), который в конце опыта становится преобладающим.
6	I (2-изомер МР)	0,5 I I,5 2	0,00I	К 2-изомеру прибавляли HCl и конденсировали при 80°С в расплаве с МКЛ, прибавляя по 0,5 моля	Аналогично опыту 4, из спектров видно, что параллельно образуются 2,4-и 2,4,6-изомеры. В конце опыта в смеси преобладающим является 2,4,6-изомер. Этот опыт поддерживает вышеприведенную интерпретацию спектров, так как, исходя из 2-изомера, в спектре логично отсутствует сигнал 4,6-изомера. В отличие от смеси Р с МКЛ 4,6-изомер МР имеет самостоятельный типичный сигнал в пиридине, а, наоборот, сигналы в ДА 4,6-изомера и 2-замещения 2,4,6-изомера совпадают.



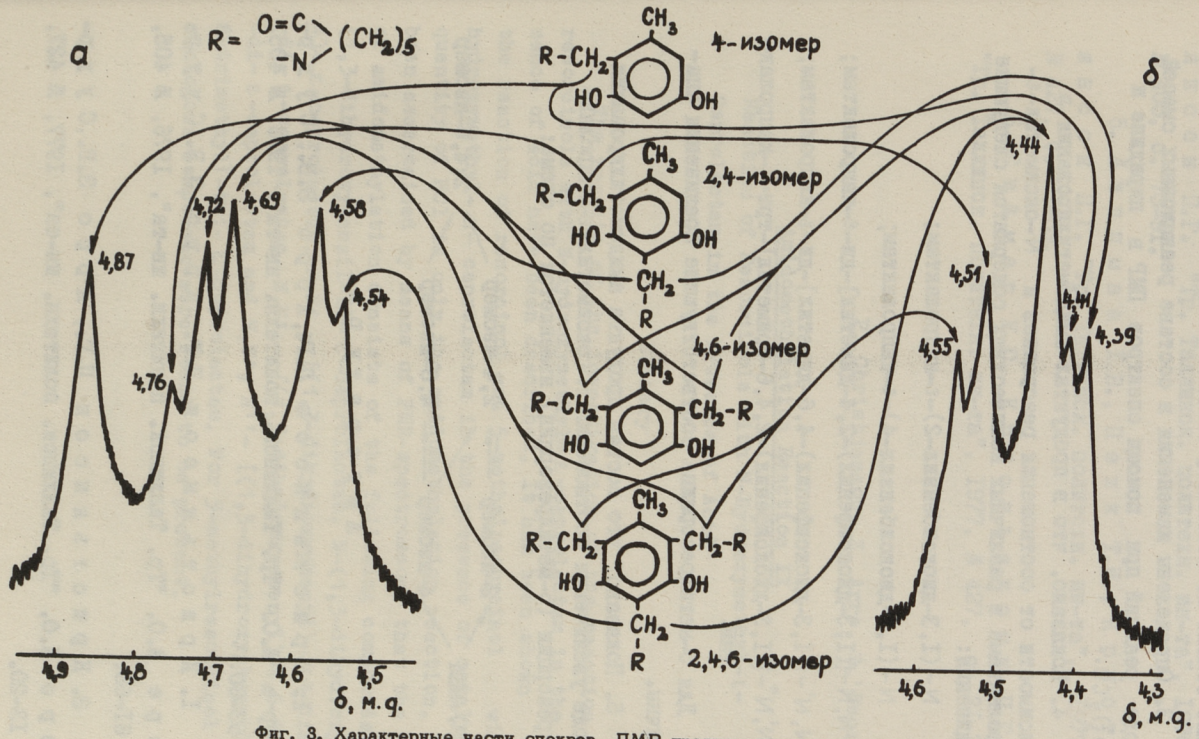
Фиг. 1. Характерные части спектров ПМР продуктов амидометилирования резорцина и N-оксиметил- ε-капролактама:

а) Р : МКЛ = 1 : 1 в $(CD_3)_2CO$;
б) смесь изомеров N-(1,3-диоксибензил)- ε-капролактама [по 2] в пиридине;
в) Р : МКЛ = 1 : 1 в пиридине.



Фиг. 2. Характерные части спектров ПМР продуктов амидометилирования резорцина и N-оксиметил-ε-капролактама:

а) Р : МКЛ = 1 : 2 в $(CD_3)_2CO$; б) Р : МКЛ = 1 : 2 в пиридине.



Фиг. 3. Характерные части спекров ПМР продуктов амидометилирования 5-метилрезорцина и N-оксиметил-ε-капролактама:

а) МР : МКЛ = 1 : 2 в пиридине; б) МР : МКЛ = 1 : 2 в $(CD_3)_2CO$.

лактамом независимо от их соотношения (I:0,25 - I:3) протекают только по механизму амидометилирования.

3. Определены изменения в составе реакционных смесей в ходе реакций при помощи спектров ПМР в пиридине и $(CD_3)_2CO$.

4. Показано, что в продуктах амидометилирования в зависимости от соотношения резорцинов и N-оксиметил-ε-капролактама в различных количествах содержатся следующие соединения:

N-(I,3-диоксибензил-2)-ε-капролактам;

N-(I,3-диоксибензил-4)-ε-капролактам;

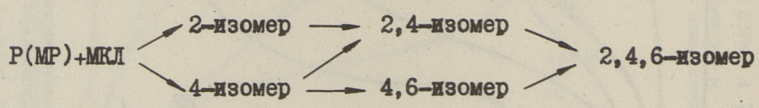
N,N'-[(I,3-диоксифенил)-2,4-диметил]-ди-ε-капролактам;

N,N'-[(I,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактам;

N,N',N''-[(I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактам.

Для 5-метилрезорцина соответствующие соединения аналогичны.

5. Показано, что состав продукта амидометилирования в ходе увеличения соотношения N-оксиметил-ε-капролактам:резорцин (5-метилрезорцин) изменяется по схеме:



Литература

I. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 53-60.

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

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

6. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 21-30.

P. Christjanson, Z. Arro, A. Suurpere

Amidomethylation Reaction IX

Reaction of Resorcinols with N-Hydroxymethyl-ε-Caprolactam in the Presence of Acid

Summary

The results of the investigation of the reaction of the resorcinols with N-hydroxymethyl-ε-caprolactam in the presence of acid have been described. It has been shown that the reaction of resorcinol and 5-methylresorcinol with N-hydroxymethyl-ε-caprolactam in the presence of catalytical quantity of HCl is only the amidomethylation reaction. It has been ascertained by means of PMR-spectroscopy that the product of amidomethylation consists of the following compounds: N-(1,3-dihydroxybenzil-2)-ε-caprolactam, N-(1,3-dihydroxybenzil-4)-ε-caprolactam, N,N' - [(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4-dimethyl]-di-ε-caprolactam, N,N' - [(1,3-dihydroxyphenyl)-4,6-dimethyl]-di-ε-caprolactam and N,N', N''- [(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4,6-trimethyl]-tri-ε-caprolactam. For 5-methylresorcinol the analogous compounds were found to be present.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 678.632'523'2I+547.466.3:543.422.23

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение X

Спектроскопическое исследование структуры N, N', N''-[I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама

В наших предыдущих сообщениях [I-5] было показано, что в зависимости от условий реакций и молярного соотношения резорцина (Р) и 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом (МКЛ) продукты амидометилирования содержат моно-, ди- или тризамещенные с амидометильными группами резорцины. При молярном соотношении Р и МКЛ I:3 в присутствии каталитического количества HCl основным продуктом реакции является N, N', N''-[(I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактам (I) [5], образование которого доказано спектроскопически. В настоящем кратком сообщении приводятся результаты спектроскопического исследования соединения I.

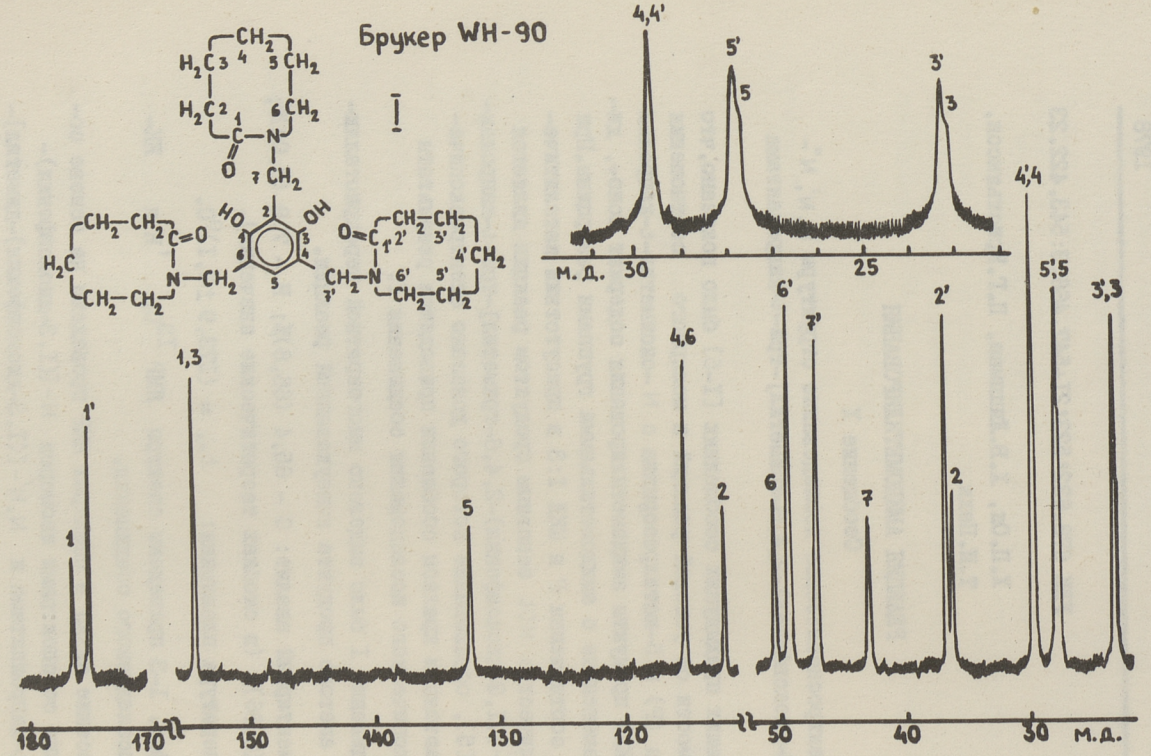
Соединение I было выделено многократной перекристаллизацией в ацетоне продукта вышеуказанной реакции.

Элементарный анализ: C - 65,4 (66,8)%; H - 7,9 (8,04)%; N - 8,3 (8,66)% (в скобках теоретические значения).

Температура плавления: $t_{пл}$ = (I73,9 ±0,I)°C.

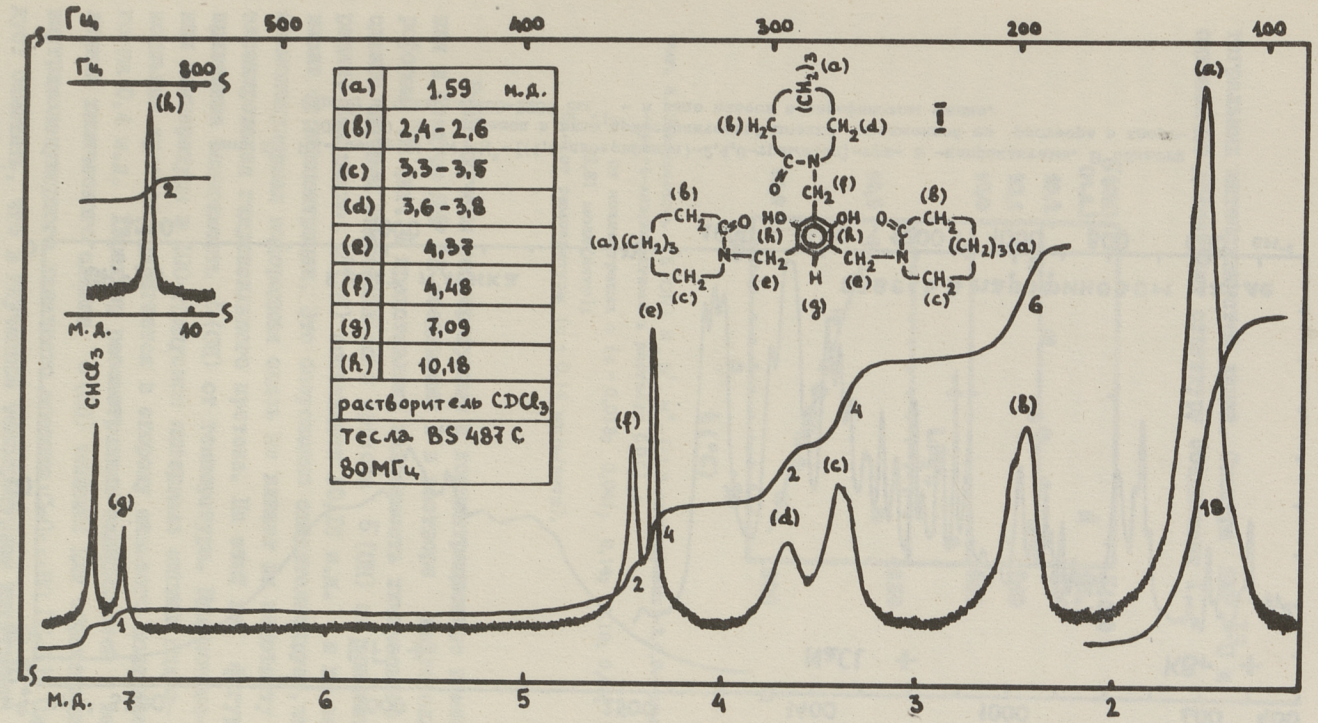
На фиг. I-3 приведены спектры ЯМР ^{13}C, ^{1}H и ИК-спектры исследуемого соединения.

Отнесение линий в спектрах ЯМР проведено на основе сопоставления со спектрами изомеров N-[(I,3-диоксифенил)-метил]-ε-капролактама и N,N'-[(I,3-диоксифенил)-диметил]-ди-ε-капролактама [I, 2, 5] и анализа относительных ин-



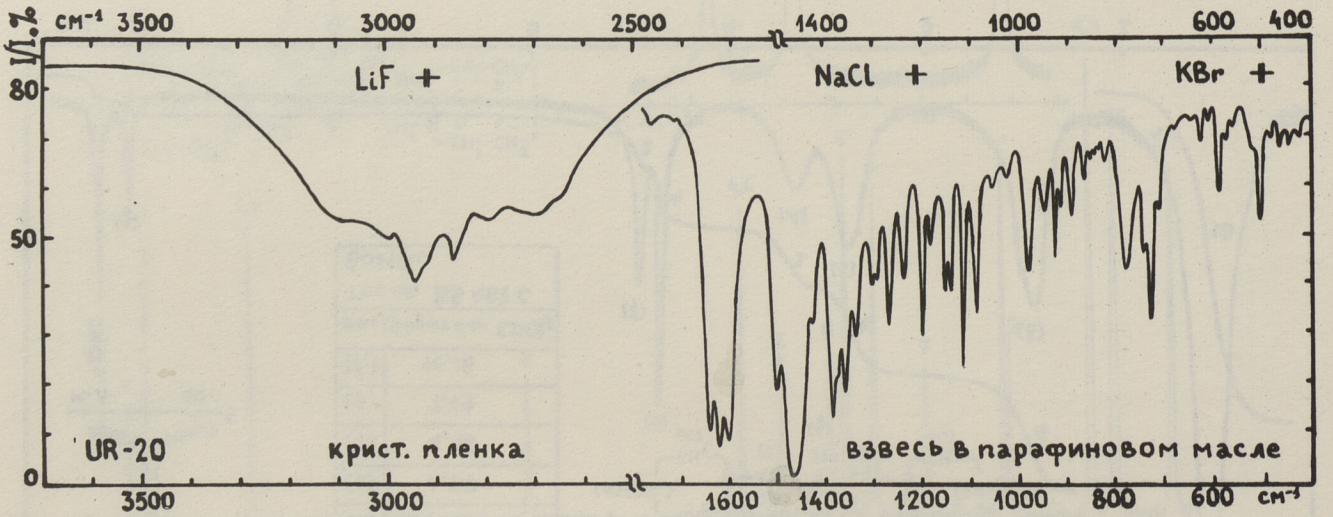
Фиг. 1. Спектр ЯМР ^{13}C N, N', N"- [(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил] -три- ε-капролактама в растворе $CDCl_3$ (с = 0,18 моль/литр). Химические сдвиги:

ароматические углероды:			углероды циклов КЛ:			углероды соединительных $-CH_2-$:
1-155,6	3-155,6	5-133,0	1'-177,0	2'-36,9	6'-49,7	7'-47,4
2-112,4	4-115,5	6-115,5	1 -178,3	2 -36,4	6 -50,9	7 -43,2
			4', 4-29,9	5'-27,9	3'-23,3	



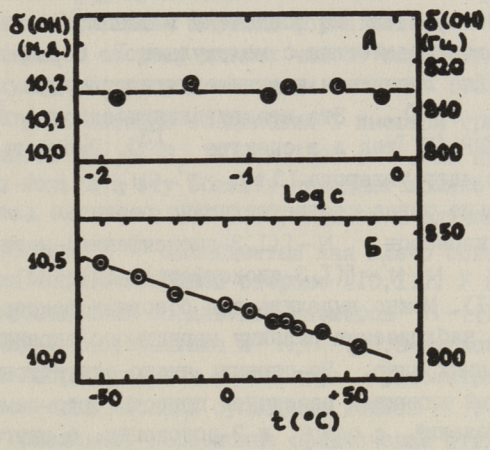
(a)	1,59	м.д.
(b)	2,4 - 2,6	
(c)	3,3 - 3,5	
(d)	3,6 - 3,8	
(e)	4,37	
(f)	4,48	
(g)	7,09	
(h)	10,18	
растворитель $CDCl_3$		
Тесла BS 487 C 80 МГц		

Фиг. 2. Спектр ЯМР ^1H N, N', N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама в растворе $CDCl_3$ (c = 0,04 моль/литр). На кривой интеграла указаны относительные интенсивности линий.



Фиг. 3. ИК-спектр N,N', N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три- ε -капролактама. В области 2200-3700 $см^{-1}$ образец в виде кристаллической пленки, высаженной из раствора в хлороформе; в области 400-2200 $см^{-1}$ - в виде взвеси в парафиновом масле.

тегральных интенсивностей линий. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{1}H однозначно доказывают структуру соединения I.



Фиг. 4. Зависимость δ(OH) N, N', N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-t-капролактама в растворе $CDCl_3$:

А - от концентрации с (с = 0,013; 0,041; 0,14; 0,19; 0,40; 0,81 моль/литр);

Б - от температуры (с = 0,14 моль/литр).

Нами изучены температурные и концентрационные изменения в спектре ЯМР ^{1}H соединения I в растворе дейтерохлороформа. На фиг. 4 представлена зависимость химического сдвига сигнала гидроксильного протона δ(OH) от концентрации. Как видно, δ(OH) составляет 10,18 м.д. и не зависит от концентрации. Это безусловно свидетельствует, что межмолекулярная водородная связь не влияет на константу экранирования гидроксильного протона. На этой же фигуре приведена зависимость δ(OH) от температуры. При повышении температуры в 100-градусном интервале сигнал гидроксильных протонов сдвигается в сторону сильного поля всего на 0,4 м.д. Характер рассмотренных зависимостей и величина химического сдвига δ(OH) типичны для образования внутримолекулярного хелатного мостика C=O···HO [6-8]. Следует отметить, что в изученном температурном интервале в спектре ЯМР ^{1}H остаются неизменными ширина и положение си-

гналов от протонов метиленовых групп $7-CH_2$ и $7'-CH_2$, интенсивность сигнала гидроксильного протона, а также положение и интенсивность сигнала протона хлороформа $CHCl_3$. Последние два обстоятельства свидетельствуют о том, что молекулы растворителя не вовлечены в специфические межмолекулярные взаимодействия с молекулами I. Обращает на себя внимание также магнитная неэквивалентность групп 7-, $7'-CH_2$ и 1-, $1'-C=O$. Эта неэквивалентность проявляется как в спектре ЯМР ^1H, так и в спектре ^{13}C. Разность химических сдвигов ядер углерода-13 в 7-, $7'-CH_2$ и в 1-, $1'-C=O$ приблизительно равна соответствующим разницам для структуроподобных изомеров N-[(I,3-диоксифенил)-метил]-ε-капролактама и N, N'-[(I,3-диоксифенил)-диметил]-ди-ε-капролактама [I]. Можно выделить два основных фактора, ответственных за наблюдаемую разницу магнитного экранирования ($\Delta\delta$) указанных ядер. Во-первых, чисто структурный вклад, обусловленный влиянием различной природы орто-заместителей для 4,6-положений, с одной, и 2-положения, с другой стороны. Вторым фактором может являться влияние обменных процессов, связанных либо возможным внутримолекулярным вращением лактамных заместителей вокруг одинарных связей $C_{ар}-C(H_2)$ и $C(H_2)-N$, либо различием в вовлечении во внутримолекулярную Н-связь этих заместителей. Вероятнее всего вклад обменных процессов связан с сосуществованием этих двух механизмов. Полученные пока на данном этапе исследования данные не позволяют произвести независимую количественную оценку рассмотренных вкладов, поскольку наблюдаемые величины $\Delta\delta$ невелики.

В кристаллическом состоянии мы вправе ожидать наличия одного конформера молекулы I, стабилизированного внутримолекулярными хелатными мостиками C=O···HO, охватывающими две C=O- и OH-группы, поскольку внутримолекулярное вращение объемных лактамных заместителей по кристаллохимическим соображениям представляется маловероятным. Прямым спектроскопическим доказательством этого явилось бы наличие в ИК-спектре одной полосы валентного колебания связанной гидроксильной группы и двух полос валентного колебания карбонильной группы, соответствующих одна связанной и вторая несвязанной в внутримолекулярной Н-связи C=O-группам. В высокочастотной области полученного нами ИК-спектра твердой фазы соедине-

ния I (фиг. 3) наблюдается полоса с полушириной 600 $см^{-1}$, максимум которой находится ниже 3100 $см^{-1}$, несомненно соответствующая связанным в Н-связи гидроксильным группам. Эта полоса частично перекрывается с полосами $\nu(CH_2)$ в области 2860-2945 $см^{-1}$. Такая широкая форма полосы $\nu(OH)$ и значение ее сдвига в сторону низких частот характерны для внутримолекулярной водородной связи C=O···HO [9]. Между 1550 и 1700 $см^{-1}$ в ИК-спектре соединения I имеются три перекрывающиеся полосы при 1633, 1614 и 1596 $см^{-1}$. Из колебаний бензольного кольца в эту область попадают только два колебания $\nu(C-C)$- 8a и 8b [10], причем в случае фенолов полоса колебания 8b наблюдается как плечо основной полосы 8a на высокочастотной стороне [10,11]. У вышеназванных структуроподобных соединений-изомеров N-[(1,3-диоксифенил)-метил]-ε-капролактама и N,N'-[(1,3-диоксифенил)-диметил]-ди-ε-капролактама в ИК-спектре рассматриваемой области имеется одна широкая суммарная полоса [1]. По этой причине, к сожалению, невозможно привлечение этих спектров в качестве сравнительного материала для интерпретации полос соединения I. Тем не менее, хотя однозначное отнесение трех рассматриваемых полос соединения I несомненно требует дальнейшего исследования, наиболее вероятным представляется следующая трактовка этой области спектра: две полосы соответствуют связанной и несвязанной в внутримолекулярной Н-связи группам C=O и третья - валентному колебанию $\nu(C-C)$ бензольного кольца.

Краткое описание эксперимента. Соединение I было выделено методом выпаривания растворителя из растворимой в ацетоне части продукта реакции P с МКЛ. Полученное вещество очищалось четырехкратной перекристаллизацией (два раза в ацетоне и два раза в хлороформе) и осушалось над P_2O_5.

Спект ЯМР углерода-13 раствора I в дейтерохлороформе был снят на спектрометре Брукер WH-90. Химические сдвиги измерялись от тетраметилсилана, служившего внутренним эталоном.

Спектр ЯМР ^1H соединения I в растворе дейтерохлороформа был снят на спектрометре Тесла BS 487C с рабочей частотой 80 МГц в режиме развертки частоты. Химические сдвиги

измерялись от внутреннего эталона гексаметилдисилоксана. Температура образца задавалась термоприставкой названного спектрометра, задающей температуру с точностью до $\pm 1,5^{o}C$ и выдерживающей ее с точностью до $\pm 0,5^{o}C$.

ИК-спектр I был снят на спектрометре UR-20 со щелевой программой № 3, при скорости сканирования 64 $см^{-1}$/мин. В области 2200-3700 $см^{-1}$ спектр получен от образца в виде кристаллической пленки, высаженной из раствора I в хлороформе, а в области 400-2200 $см^{-1}$ - в виде взвеси в парафиновом масле.

Выводы

1. Впервые выделен и идентифицирован в качестве продукта реакции резорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом N, N', N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактам.

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

3. Характерной чертой спектров ЯМР этого соединения является магнитная неэквивалентность ядер ^{13}C и ^{1}H групп 7-CH_2 и 7'-CH_2, а также ядер ^{13}C групп 1-C=O и 1'-C=O. Предположено что причиной этой неэквивалентности является сочетание эффектов, обусловленных различной природой заместителей в бензольном кольце, с влиянием процессов химического обмена (внутримолекулярная H-связь и (или) внутримолекулярное вращение). Для аналитических целей следует иметь в виду также магнитную неэквивалентность ядер ^{13}C и ^{1}H групп 6-CH_2,6'-CH_2 и ядер ^{13}C CH_2 - групп 2,2';3,3' и 5,5'.

4. Существенной чертой молекулярной структуры исследованного соединения является наличие внутримолекулярной H-связи C=O···HO.

Литература

1. 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. 31-40.

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. См. наст. сб., с. 7.

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

7. Murthy, A.S.N., Rao, C.N.R. Appl. Spectr Rev., 1968, 2, 69-191.

8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклифф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Том I. М., "Мир", 1968.

9. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., "Мир", 1971.

10. Varsanyi, G. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. Academic Press, NY, 1969;

Varsanyi, G. Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives. Vol. I, II. Akademiai Kiado, Budapest, 1973.

11. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М., "Иностр. Лит.", 1957.

H. Oja, H. Lippmaa, P. Christjanson, T. Pehk

Amidomethylation Reaction X

Structure Determination of N,N',N''-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4,6-trimethyl]-tri-ε-caprolactam with Spectroscopic Methods

Summary

N,N',N''-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4,6-trimethyl]-tri-ε-caprolactam was separated from the mixture of reaction products of resorcinol with N-hydroxymethylcaprolactam. The molecular structure of this compound was determined by ^{13}C and ^{1}H NMR spectroscopy. Influence of temperature and concentration on the proton spectrum was investigated. It follows from the ^{1}H NMR and IR spectra that strong intramolecular H-bonds (OH···O=C) are present in the molecule studied.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 542.953:547.565.2+547.398.I

К.Ю.Сиймер, П.Г.Кристьянсон

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XI

Исследование реакции резорцина с N-оксиметилакриламидом

В наших предыдущих сообщениях [I-4] описаны результаты исследования реакции резорцина и 5-метилрезорцина с N-оксиметилкапролактамом. Показано, что в зависимости от условий проведения опытов продукты амидометилирования содержат моно-, ди- или тризамещенные амидометильными группами резорцины. Как с теоретической, так и с практической точки зрения интерес представляет изучение реакции амидометилирования резорцинов с оксиметильными производными других амидов кислот, в частности непредельных, которые могут использоваться как промежуточные соединения при изготовлении разных полимерных композиций. В качестве модельного вещества в данной работе выбран N-оксиметилакриламид.

Полимеры N-оксиметилакриламида нашли применение для пропитывания древесины, при этом для увеличения стабильности их водных растворов применяли модификацию фенолформальдегидными смолами резольного типа [5-7] или сополимеризацию с N-винилкапролактамом и N-винилпирролидоном [8].

В литературе имеются данные о синтезе бис-акриламидометильных производных двухатомных фенолов [9-I0], но без уточнения их структуры. При реакции м-ксилола с N-оксиметилакриламидом основным продуктом реакции является 4,6-бис(акриламидометил)-м-ксилол [II].

Настоящее сообщение посвящено более детальному изучению реакции амидометилирования резорцина с N-оксиметилакриламидом.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли акриламид (Reanal), резорцин (марка ч.д.а.), параформ (Laborchemie Apolda), ледяную уксусную кислоту.

N-оксиметилакриламид синтезировали по следующей методике. 15,77 г (0,525 моля) параформа деполимеризировали в 25 мл этилового спирта в присутствии 0,25 г (0,0063 моля) NaOH при 50°С в течение одного часа. Затем добавляли 35,45 г (0,5 моля) акриламида, через полтора часа горячий раствор отфильтровывали, концентрировали выпариванием и выдерживали при 0°С. Выпавшие кристаллы отделили фильтрованием и перекристаллизовали из этилового ацетата. В таблице I приведена характеристика продукта.

Таблица I

Характеристика N-оксиметилакриламида

Показатель	Теорет.	Определено
Элементарный состав		
С, %	47,52	47,56
N %	13,85	13,95
Н, %	6,98	7,02
О, %	31,65	31,47
Молекулярная масса	101,1	105,1
Температура плавления, °С	70-74 (по литературе)	72

Структура N-оксиметилакриламида подтверждалась также ПМР- и ИК-спектрами.

Анализ реакционных смесей проводился по спектрам ПМР (спектрометр TESLA BS 487 с) в растворе $(CD_3)_2CO$ и C_6H_5N (от внешнего стандарта гексаметилдисилоксана) по количественному изменению интегральной интенсивности сигналов от протонов исходных веществ и образующихся продуктов.

Результаты первой серии опытов приведены в таблице 2. Во всех опытах за ходом реакции следили по уменьшению концентрации оксиметильной группы в реакционной смеси во времени. Приведенное в таблице распределение метиленовых групп между связанными формами формальдегида относится к моменту окончания опыта.

Результаты опытов I–3 свидетельствуют о том, что в водных растворах в реакционной смеси из резорцина, акриламида и формальдегида в основном протекает реакция оксиметилирования резорцина, катализируемая кислотой с последующей реакцией поликонденсации. Хотя применение в качестве катализатора уксусной кислоты (опыт 4) резко увеличивает значение реакции амидометилирования, из этих результатов вытекает, что для количественного получения амидометилированных производных резорцина нецелесообразно исходить из смеси резорцина, акриламида и формальдегида.

Значительно большие выходы целевого продукта можно достигнуть в том случае, если исходить из смеси N-оксиметилакриламида и резорцина. В опытах 6–8 параллельно с реакцией оксиметилирования протекает и реакция амидометилирования. В присутствии NaOH (опыт 5) удельное значение последней реакции уменьшается. Характерна низкая скорость протекания обеих реакций в щелочной среде. При этом скорость реакции оксиметилирования лимитируется стадией разложения N-оксиметилакриламида.

Общая схема реакций в подобных системах сложна [2], и поэтому невозможно определить кинетические константы каждой реакции. Однако из экспериментальных данных следует, что уменьшение содержания N-оксиметилакриламида в реакционных смесях соответствует реакции первого порядка. Экспериментальная константа скорости $k_{эфф}$ имеет величину 0,0I9 $час^{-I}$ в опыте 7 и 0,04I $час^{-I}$ в опыте 8. По сравнению с ранними данными по исследованию амидометилирования резорцина [2] замечено, что N-оксиметилакриламид имеет более низкую реакционную способность, чем N-оксиметилкапролактам.

Продукт амидометилирования образуется количественно при реакции резорцина с N-оксиметилакриламидом в среде

Таблица 2

Характеристика реакций резорцина с акриламидом и формальдегидом или с N-оксиметилакриламидом

№ опыта	Исходные молярные соотношения на I моль резорцина					Температура °С	Время в часах	Распределение метиленовых групп в %		
	АА	ФА	МАА	H_2O	катализатор			$N-CH_2OH$	$Ар-CH_2-N$	$Ар-CH_2-Ар$
I	I	I	-	I0	-	60	5	I6	0	84
2	I	I	-	I0	-	80	4	0	0	I00
3	I	I	-	I0	HCl 0,0I	60	2	0	0	I00
4	I	I	-	3,7	CH_3COOH 2	60	2	0	42	58
5	-	-	I*	I0	NaOH 0,0005	80	20	48	I3	39
6	-	-	I*	3,7	-	80	I6	20	34	46
7	-	-	I*	3	HCl 0,002	80	54	I3	47	40
8	-	-	I	-	HCl 0,002	80	76	I0	32	58
9	-	-	I	-	CH_3COOH 2	80	I	0	I00	0

АА - акриламид, ФА - формальдегид, МАА - N-оксиметилакриламид.

* МАА синтезировался из АА и ФА в молярном соотношении I:I в той же реакционной смеси.

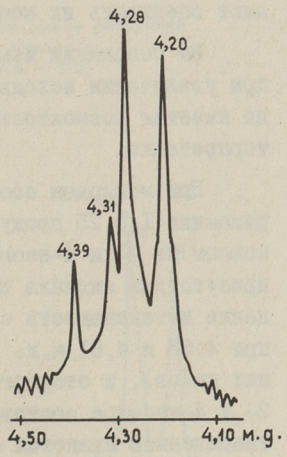
ледяной уксусной кислоты (опыт 9) с константами скорости $k_{эфф}$= 8,76 $час^{-I}$ при 80°С и $k_{эфф}$ = 0,83 $час^{-I}$ при 60°С в аналогичном опыте.

В следующей серии опытов более детально исследовалось влияние состава реакционной смеси (молярное соотношение N-оксиметилакриламида и резорцина) на ход реакции в среде уксусной кислоты, а также на структуру образующихся изомеров.

Найдено, что при протекании реакции резорцина с N-оксиметилакриламидом при исходных молярных соотношениях компонентов I:0,25 до I:2 в среде ледяной уксусной кислоты происходит практически только реакция амидометилирования.

Интерпретация спектров ПМР усложняется тем, что сигнал протонов метиленовой группы из-за спин-спинового взаимодействия существует в виде дублета в N-оксиметилакриламиде (в $(CD_3)_2CO$ при 4,75 и 4,67 м.д., в пиридине при 5,I6 и 5,08 м.д.) и в изомерах замещения резорцина, и в виде триплета в N,N'-метилендиакриламиде[x)] (в $(CD_3)_2CO$ при 4,69, 4,6I, 4,54 м.д., в пиридине при 5,05, 4,98, 4,90 м.д.).

Спектры реакционных смесей, снятые в растворе $(CD_3)_2CO$, показывают существование в смесях 2- и 4-замещенных резорцинов, но по этим спектрам невозможно различить, являются эти соединения моно- или дизаме-



Фиг. 1. Часть спектра ПМР в характерной области реакционной смеси резорцина и N-оксиметилакриламида (Р:МАА= 1:1) в $(CD_3)_2CO$.

---

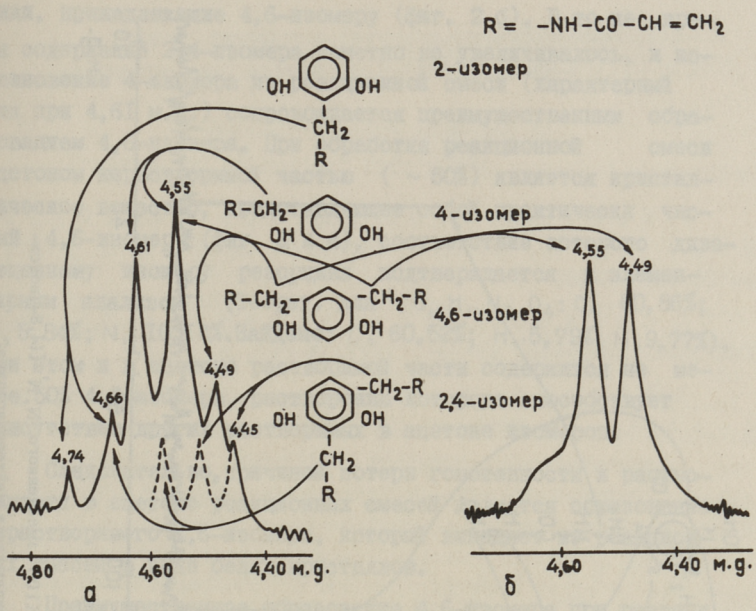
x) N,N'-метилендиакриламид синтезирован согласно методике [I2].

щенными изомерами резорцина. На фиг. I приведена характерная часть спектра для реакционной смеси с соотношением исходных компонентов I:I, содержащей около 20% непрореагировавшего N-оксиметилакриламида. Спектры для реакционных смесей I:0,25 до I:0,75 имеют точно такой же вид. Примерное соотношение 2- и 4-замещения составляет I:4. При реагировании более 0,8 моля N-оксиметилакриламида на I моль резорцина реакционные смеси теряют гомогенность и не являются полностью растворимыми в $(CD_3)_2CO$. При этом в растворимой части увеличивается содержание 2-замещенных резорцинов (в ацетоне около 35% и в этиловом эфире около 50% 2-замещения).

Более подробную информацию об изомерном составе продукта амидометилирования дает анализ реакционных смесей по спектрам ПМР, снятым в пиридиновом растворе. Это обусловлено тем, что реакционные смеси являются полностью растворимыми в пиридине, и различия в химических сдвигах протонов метиленовых групп в соответствующих изомерах позволяют оценивать их соотношение в смеси.

На основании изменения вида спектров в ходе реакции при увеличении исходного содержания N-оксиметилакриламида имеется возможность изложить приведенную на фиг. 2 интерпретацию.

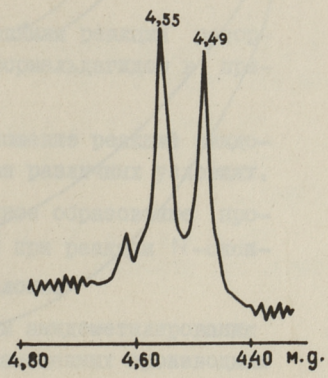
При молярном соотношении резорцина и N-оксиметилакриламида I:0,25 продукт амидометилирования состоит в основном из 2- и 4-изомеров. Доказательством этого является присутствие сигнала при 4,74 м.д., приблизительное совпадение интенсивности сигналов при 4,74 и 4,66 м.д., также при 4,55 и 4,6I м.д. (учитывая частичное перекрытие соседних пиков), и отсутствие сигнала при 4,49 м.д. Соотношение 2- и 4-изомера составляет около I:4. Дополнительным подтверждением является спектр эфирного экстракта в пиридине из продукта I:I, на котором сигналы 2-замещения имеют гораздо большую интенсивность, и общий вид спектра подтверждает, что эфирный экстракт является смесью 2- и 4-изомеров. Итак, пик при 4,74 м.д. в пиридине принадлежит только 2-изомеру. При увеличении содержания N-оксиметилакриламида в смеси до 0,5 моля на I моль резорцина замечается усложнение спектра. Видно, что интенсивность сигнала при 4.66 м.д.



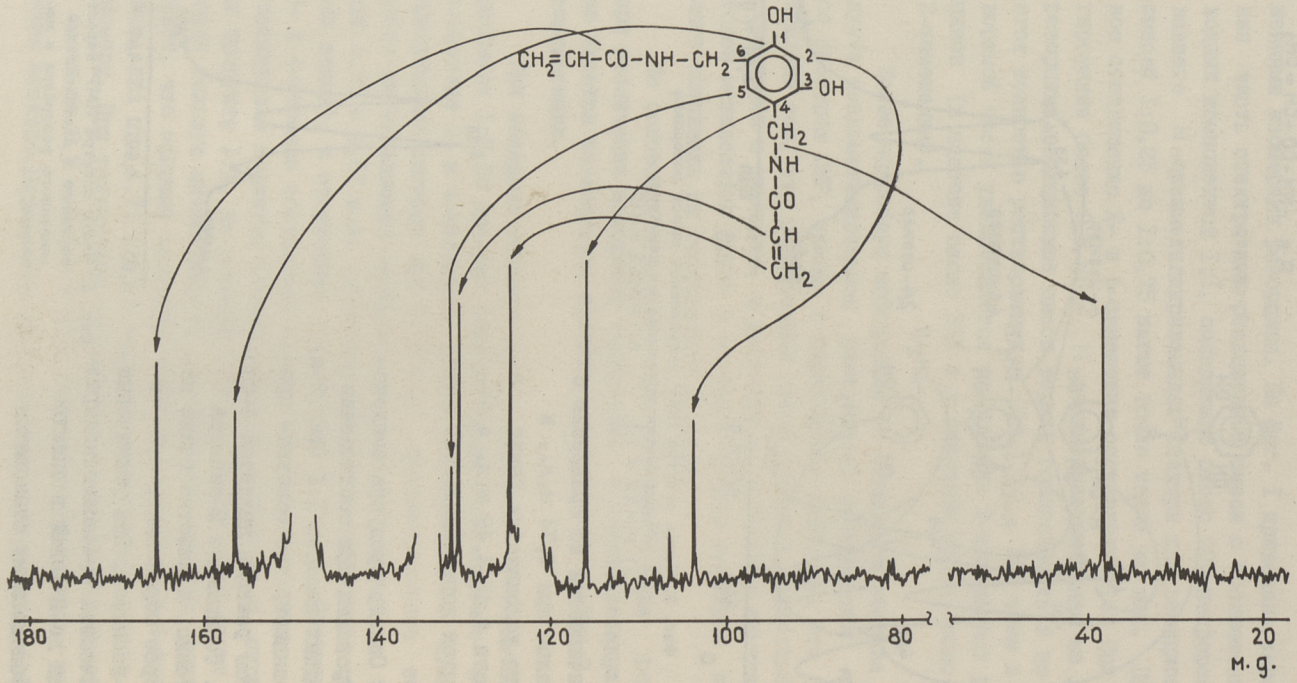
Фиг. 2. Часть спектра ПМР реакционной смеси резорцина и N-оксиметилакриламида в пиридине:
а) Р:МАА = 1:1; б) Р:МАА = 1:2.

увеличивается по сравнению с сигналом при 4,74 м.д., и спектр усложняется также в области 4,45–4,49 м.д. с появлением дополнительного плеча.

Спектр продукта амидометилирования при соотношении исходных веществ I:I (фиг.2 а) показывает, что основным продуктом реакции является 4-изомер. Содержание 2-изомера ничтожно, и заметно также некоторое образование 4,6- и 2,4-изомеров. При увеличении количества N-оксиметилакриламида до 2 молей в спектре преобладающими становятся



Фиг. 3. Часть спектра ПМР нерастворимого в ацетоне дизамещенного резорцина в пиридине.



Фиг. 4. Спектр ЯМР ^{13}C (JEOL FX100) выделенного N, N'-[(1,3-диокси-фенил)-4,6-диметил]-ди-акриламида в дейтеропиридине.

пики, принадлежащие 4,6-изомеру (фиг. 2 б). В то же время содержание 2,4-изомера заметно не увеличивалось, и исчезновение 4-изомера из реакционной смеси (характерный пик при 4,6I м.д.) сопровождается преимущественным образованием 4,6-изомера. При обработке реакционной смеси ацетоном нерастворимой частью (~ 50%) является кристаллическое вещество, представляющее собой практически чистый 4,6-изомер (фиг. 3 и 4), соответствие которого дизамещенному изомеру резорцина подтверждается и элементарным анализом (Теорет. для $C_{14}H_{16}N_2O_4$: C, 60,86%; H, 5,84%; N, I0,I4%. Найдено: C, 60,52%; H, 5,79%; N, 9,77%). При этом и в ацетоне растворимой части содержится не менее 50% 4,6-изомера, растворению которого способствует присутствие других растворимых в ацетоне изомеров.

Следовательно, причиной потери гомогенности и растворимости в ацетоне реакционных смесей является образование нерастворимого 4,6-изомера, который выпадает из реакционных смесей в виде белых кристаллов.

Преимущественное образование 4,6-изомера при реакции резорцина с N-оксиметилакриламидом является отличием от реакции резорцина с N-оксиметилкапролактамом [3, 4], но совпадает с результатами амидометилирования м-ксилола с N-оксиметилакриламидом [II].

Выводы

I. Приведены результаты исследования реакции резорцина с N-оксиметилакриламидом и с формальдегидом в присутствии акриламида.

2. Методом ПМР определено соотношение реакций амидометилирования и оксиметилирования при различных условиях.

3. Установлено, что количественное образование продукта амидометилирования достигается при реакции N-оксиметилакриламида в среде уксусной кислоты.

4. Показано, что продукт реакции амидометилирования является смесью изомеров моно- и дизамещенных производных резорцина, в которой основными компонентами, в зависимости от соотношения исходных веществ, являются

N - [(I,3-диоксифенил)-4-метил]-акриламид или
N,N' - [(I,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-акриламид.

Литература

I. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 53-60, 61-66; 1977, № 427, с. 13-20.

2. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 21-30.

3. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 7-17.

4. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 73-91; 1977, № 427, с, 31-39.

5. Ishida, M., Yamamoto, S., Sato, T. Japan 74 16, 921, CA 82, 45 458 q (1975).

6. Yamamoto, S., Sato, T., Ishida, M. Japan 74 16, 923, CA 82, 45 457 p (1975).

7. Doi, K., Sato, T., Yamamoto, S., Ishida, M. Japan 74 16, 926, CA 82, 45 459 r (1975).

8. Brit. 768,598.

9. Araki, T., Terunuma, D., Tanigawa, K., Ando, N. Kobunshi Ronbunshu, 1974, 31, №5, 309-313, CA 83, 59 350 f (1975).

10. Swiger, R.T., Webb, J.L. U.S. 3,839,447.

11. Parris, C.L. U.S. 3,024,282, CA 57, 11099 g (1962).

12. Feuer, H., Lynch, U.E. J.Am. Chem. Soc., 1953, 75, 527-5029.

K. Siimer, P. Christjanson

Amidomethylation Reaction XI

Reaction of Resorcinol with N-Hydroxymethylacrylamide

Summary

The reaction of resorcinol with N-hydroxymethylacrylamide and formaldehyde in the presence of acrylamide have been investigated by means of PMR-spectroscopy. ØI aqueous solutions of resorcinol, acrylamide and formaldehyde, the hydroxymethylation and condensation reactions of resorcinol are favoured. A high yield of the amidomethylation products in the reaction of resorcinol with N-hydroxymethylamide can be achieved in acetic acid solution. The content of isomers of N-[(1,3-dihydroxyphenyl)-methyl]-acrylamide and N,N' - [(1,3-dihydroxyphenyl)-dimethyl]-di-acrylamide in the reaction mixture depends upon the initial mole ratio of resorcinol and N-hydroxymethylacrylamide in the solution.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 542.953:547.551.1+547.466.3

Х.Я.Алтосаар, П.Г.Кристьянсон,
К.Ю.Сиймер

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение XII

Исследование реакции фениламина с 2-пирролидоном и формальдегидом

В наших предыдущих сообщениях показано, что при амидометилировании аминов лактамами и формальдегидом [1] основными продуктами в случае первичных аминов являются алкиламино-бис-(N-метиллактамы) и в случае вторичных аминов диалкиламинометиллактамы. При этом неизбежной стадией является образование пергидро- N, N', N''-триалкил-1,3,5-триазинов из первичных аминов и N,N'-метилен-бис-(диалкиламинов) из вторичных аминов. Такой механизм реакции сохраняется и в случае применения в качестве исходного вещества N-оксиметиллактамов. Предварительное связывание формальдегида в N-оксиметиллактамы ввиду большего нуклеофильного потенциала аминов по сравнению с резорцинами [2] в данном случае можно рассматривать только как способ замедления реакции. Разработан и способ получения N-(фениламинометил)лактамов из фениламина и N-оксиметиллактама в среде ароматических углеводородов с одновременным удалением реакционной воды в виде азеотропа [3]. Однозначно установлена структура этих соединений спектрами ЯМР ^{13}C [4].

В данном сообщении приводятся результаты более детального исследования реакции фениламина с формальдегидом, 2-пирролидоном и N-оксиметил-2-пирролидоном.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ применяли 2-пирролидон (Schuchardt, München), параформ

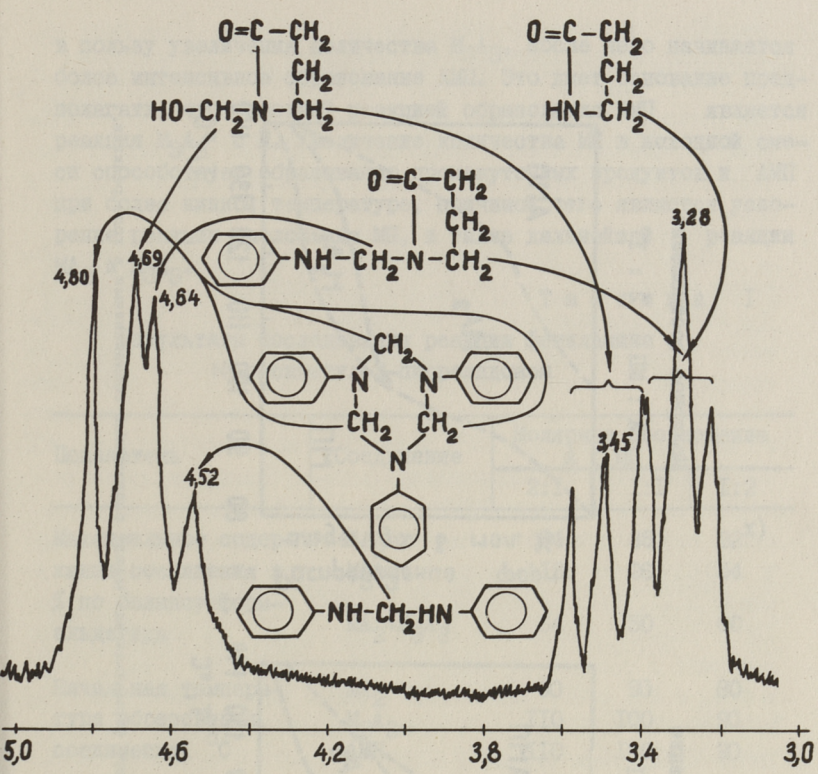
(Laborchemie Apolda), фениламин в виде узкой фракции ректификации (184–184,5°С, молекулярная масса 95,2, содержание титруемых аминогрупп 10,39 мэкв/г). N-оксиметилпирролидон синтезирован по методике [5] со следующими показателями: молекулярная масса 118,0, содержание азота 12,25%, связанного формальдегида 8,55 мэкв/г, температура плавления 84°С.

Все опыты проводились при температуре 80–140°С в расплаве исходных компонентов без применения растворителей, с выдерживанием реакционной смеси при каждой температуре 10 часов. Из предварительных опытов выяснилось, что в течение этого времени реакционные смеси достигают равновесного состояния.

Состав реакционных смесей в ходе реакции определили в основном спектрами ПМР, снятыми в $CDCl_3$ на спектрометре TESLA BC 487 C с рабочей частотой 80 МГц. На основе электронного интегрирования спектров ПМР получены данные по количественному составу реакционных смесей. При необходимости дополнительно использовали и ИК-спектроскопию.

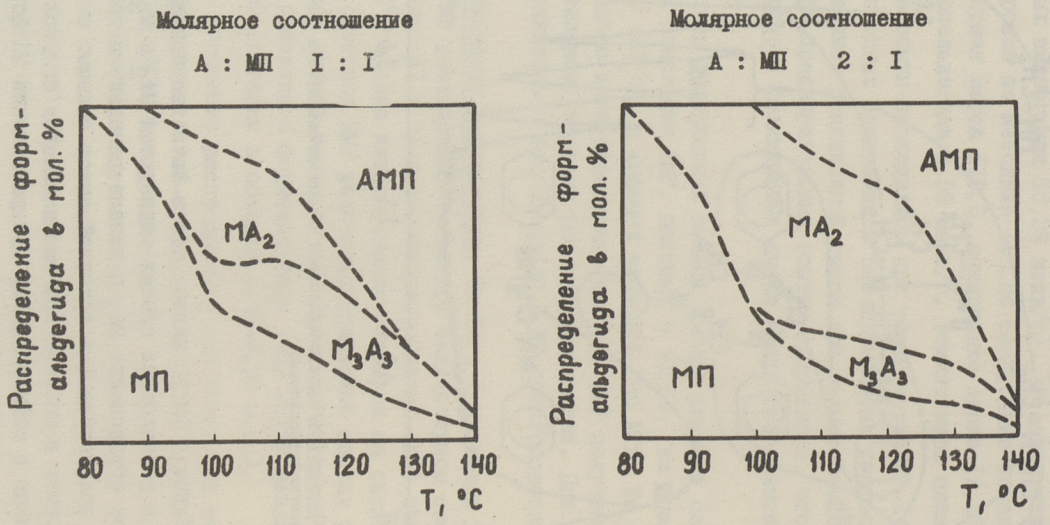
Обсуждение результатов. На фиг. 1 приведен для примера спектр ПМР реакционной смеси при эквимолярном соотношении фениламина (А) и N-оксиметилпирролидона (МП) при температуре 110°С и дана интерпретация сигналов на спектрах. На основании спектров ПМР рассчитан примерный состав реакционных смесей при каждой температуре. При этом исходили из распределения связанного формальдегида (ФА) между различными соединениями (сигналы в области 4,40–4,90 м.д.).

Для уточнения распределения связанного ФА между МП и N-(фениламинометил)-2-пирролидоном (АМП) использовали сигналы – CH_2(N) 2-пирролидона (П) в области 3,10–3,60 м.д., в которой имеются отдельные сигналы для МП, но в то же время сигналы П и АМП совпадают. При этом учитывали, что количество (в молях) образовавшегося свободного П равняется количеству ФА в несодержащих П соединениях – в N,N'-метилен-бис-(фениламине) (MA_2) и пергидро- N, N', N''-трифениламин-1,3,5-триазине (M_3A_3). На основании этих расчетов на фиг. 2 и в таблице 1 представлены полученные экспериментальные данные.



Фиг. 1. Спектр ПМР для реакционной смеси фениламина и N-оксиметилпирролидона.

Из таблицы и фигур видно, что в качестве промежуточных соединений в реакционных смесях образуются MA_2 и M_3A_3. Предпочтительное образование MA_2 в начале реакции, а также при увеличении количества А в исходной смеси связано с тем, что в этих условиях в равновесной смеси имеется большой избыток А по отношению к образовавшему при разложении МП формальдегиду. Во всех опытах наблюдается стадия реакции, при которой общее (в то же время максимальное) содержание промежуточных соединений не изменяется, но в то же время в реакционной смеси изменяется удельное содержание этих соединений



Фиг. 2. Распределение связанного формальдегида между различными соединениями в ходе реакции.

в пользу увеличения количества M_3A_3, после чего начинается более интенсивное образование АМП. Это дает основание предполагать, что основной реакцией образования АМП является реакция M_3A_3 с П. Увеличение количества МП в исходной смеси способствует образованию промежуточных продуктов и АМП при более низкой температуре, причиной чего является ускорение реакции разложения МП, и также дальнейшей реакции MA_2 и M_3A_3.

Таблица I

Результаты исследования реакции фениламина с N-оксиметил-2-пирролидоном

Показатель	Соединение	Молярное соотношение А : МП		
		2:I	I:I	I:2
Максимальное содержание соединения в % по балансу формальдегида	MA_2	64	35	32[x)]
	M_3A_3	I3	26	54
	$MA_2+M_3A_3$	64	50	60
Начальная температура образования соединения, °С	MA_2	90	90	80
	M_3A_3	II0	I00	90
	АМП	II0	I00	90
Температура максимального содержания соединения, °С	MA_2	I00	I00	90
	M_3A_3	II0-I30	II0-I20	90-I00
	$MA_2+M_3A_3$	I00-I20	I00-II0	90-I00

x) Не учитывается избыточный МП.

Для подтверждения структуры MA_2 реакционную смесь, полученную при молярном соотношении А:МП=2:I при I00°С в течение 8 часов и содержащую в качестве продукта реакции практически только MA_2 (фиг. 2), разделяли экстрагированием смесью воды и диэтилового эфира. Выпавшие из эфирного экстракта кристаллы после промывки этиловым спиртом представляют по анализу почти чистый MA_2 (молекулярный вес I94, характерный сдвиг на спектре ПМР при 4,52 м.д. в $CDCl_3$).

Структура этого соединения подтверждается и ИК-спектром (ν(NH) 3422 см$^{-1}$, δ(CH_2) 1425 см$^{-1}$, γ(=CH) 695, 755 см$^{-1}$), что согласуется с данными исследования реакции бензооксазолона с формальдегидом и фениламином [5], где в реакциях участвуют оба соединения фениламина с формальдегидом (MA_2 и M_3A_3).

Существенно изменяется характер реакции амидометилирования фениламина, исходя из эквимолярной смеси А, П и ФА. При 80°С формальдегид количественно расходуется на образование M_3A_3 и нерастворимое в реакционной смеси вещество, не содержащее П, которое не растворяется и в $CDCl_3$ при снятии спектров. При этом в МП связывается около 20% от общего количества ФА. При 80°С в дальнейшем образуется уже 40% АМП, в основном при реакции M_3A_3 и П. При продолжении реакции при температуре 90°С в течение 10 часов реакционная смесь снова становится гомогенной и растворяется полностью в $CDCl_3$, что объясняется образованием растворимого в смеси M_3A_3, расходующегося на реакцию в П. При температуре 100°С состав реакционной смеси практически не изменяется и содержит в среднем от общего количества ФА 70% в АМП, 10% в M_3A_3 и 20% в МП. Дальнейшая реакция МП протекает при более высокой температуре с увеличением выхода АМП, аналогично предыдущим опытам А с МП.

В отличие от предыдущего в случае использования А, П и ФА образование АМП происходит при более низкой температуре. Промежуточными соединениями являются M_3A_3 и нерастворимое вещество, которое не содержит П. При этом не обнаружено образования MA_2.

Те же самые соединения образуются и при реагировании эквимолярных количеств фениламина и формалина при комнатной температуре (64% M_3A_3 и 36% нерастворимого в $CHCl_3$ вещества). Структуру M_3A_3 подтверждают спектры ПМР (характерный сигнал при 4,80 м.д. в $CDCl_3$) и ИК-спектры [4].

В ИК-спектре нерастворимого в $CHCl_3$ вещества отсутствуют полосы колебаний NH_2 и NH-групп. В области γ (=CH) 693, 758 см$^{-1}$ нет признаков дополнительного замещения в ароматическом кольце. Сдвиг ν($C_{ар}$-N) от 1280 см$^{-1}$

до 1265 $см^{-1}$ указывает на замещение у атома N. Полосы $\delta(CH_2)$ в области 1300–1450 $см^{-1}$ однозначно не интерпретируемы.

Следовательно, реакция амидометилирования фениламина, независимо от исходных веществ, протекает через образование M_3A_3. Кроме того, в зависимости от исходных веществ в качестве промежуточных соединений образуются MA_2 и неидентифицированное вещество из фениламина и формальдегида. В то же время, исходя из N-оксиметилпирролидона, из-за низкой скорости разложения последнего, замедляются реакции образования промежуточных и целевого продуктов.

Выводы

1. Приведены результаты исследования реакции фениламина с N-оксиметил-2-пирролидоном, а также с 2-пирролидоном и формальдегидом.

2. Предложен механизм реакции амидометилирования, по которому независимо от исходных компонентов в качестве промежуточных соединений образуются метиленфениламины, которые в дальнейшем реагируют с пирролидоном.

3. Показано, что по сравнению с реакцией фениламина с 2-пирролидоном и формальдегидом в реакции фениламина с N-оксиметил-2-пирролидоном образование целевого продукта замедляется из-за низкой скорости разложения N-оксиметил-2-пирролидона.

4. Выяснены оптимальные условия образования N-(фениламинометил)-2-пирролидона.

Литература

1. Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 390, с. 81-87; с. 89-96; 1976, № 405, с. 43-52.

2. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 53-60, 1977, № 427, с. 13-20.

3. Авт. свид. СССР № 504763 (б. № 8, 1976).

4. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 67-72.

5. Zinner, H., Wigert, H. Ber. 1961, 94, N 8, 2209-2217.

H. Altosaar, P. Christjanson, K. Siimer

Amidomethylation Reaction XII

Reaction of Phenylamine with 2-Pyrrolidone and Formaldehyde

Summary

The reaction of phenylamine with N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone or with 2-pyrrolidone and formaldehyde has been studied. It is proposed that the mechanism of amidomethylation reaction involves a prior equilibrium formation of the intermediate methylenephenylamines, followed by the reaction of these with pyrrolidone.

The amidomethylation of phenylamine with N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone proceeds at a much slower rate than with 2-pyrrolidone and formaldehyde because of slow decomposition of N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone.

The conditions to provide best yield of N-(phenylaminomethyl)-2-pyrrolidone have been determined.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 678.632'523'2I+547.466.3:543.422.23

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сообщение УI

Гелевая хроматография поликонденсатов 5-метилрезорцина

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

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

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

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

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

лонка с размерами 230х2 см со скоростью элюирования диметилформамидом (ДМФ) 20 мл в час. Полученные фракции анализировались с помощью ИК-спектроскопии [10]. Новолачная смола была фракционирована в этиловом спирте на колонке с размерами 120х2,6 см со скоростью элюирования 20 мл в час. Хорошо разделенные фракции идентифицировали при помощи модельных веществ и по ИК-спектрам [11]. Та же методика применялась нами для фракционирования резорциновых и 5-метилрезорциновых поликонденсатов с N-оксиметилкапролактамом [12, 13, 14].

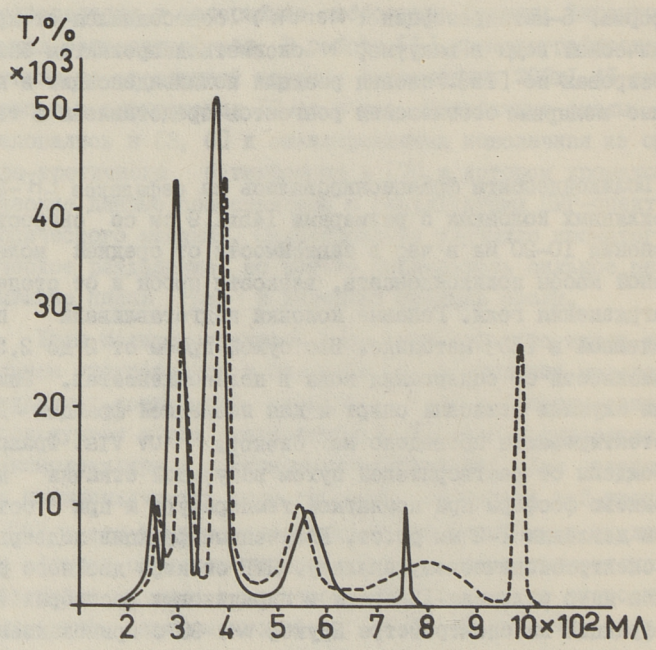
Экспериментальная часть. Из 5-метилрезорцина (МР) синтезировали 5 поликонденсатов (3-7) с формальдегидом и с N-оксиметилкапролактамом в различных условиях. Поликонденсация проведена либо в расплаве, либо в водном растворе с применением 37-процентного формалина, приготовленного из параформа. 5-Метилрезорцин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

Поликонденсаты фракционировались на сефадексе LH-20 в стеклянных колонках с размерами 145х1,9 см со скоростью вытеснения 10-20 мл в час в зависимости от средней молекулярной массы поликонденсата, вязкости пробы и от степени загрязнения геля. Гелевые колонки подготавливали по приведенной в [16] методике. Вес сухой пробы от 2 до 2,5 г, в зависимости от содержания воды в поликонденсатах. Элюентами служили этиловый спирт и для последней фракции - ДМФ. УФ-детектирование проведено на Спекорд UV VIS. Фракции освобождены от растворителей путем вакуумной откачки над пятиокисью фосфора при комнатной температуре и при остаточном давлении 1-2 мм рт.ст. Полученные фракции подвергались спектроскопическому анализу. ЯМР спектры двойного резонанса ядер углерода-13 сняты в пиридиновых растворах (10-30%) фракций на спектрометре Брукер WH-90 с применением Фурье-преобразования и длительного накопления сигнала. Химические сдвиги (б) рассчитаны от ТМС, но измерены от сильных линий пиридина. ИК-спектры чистых фракций, взвесей

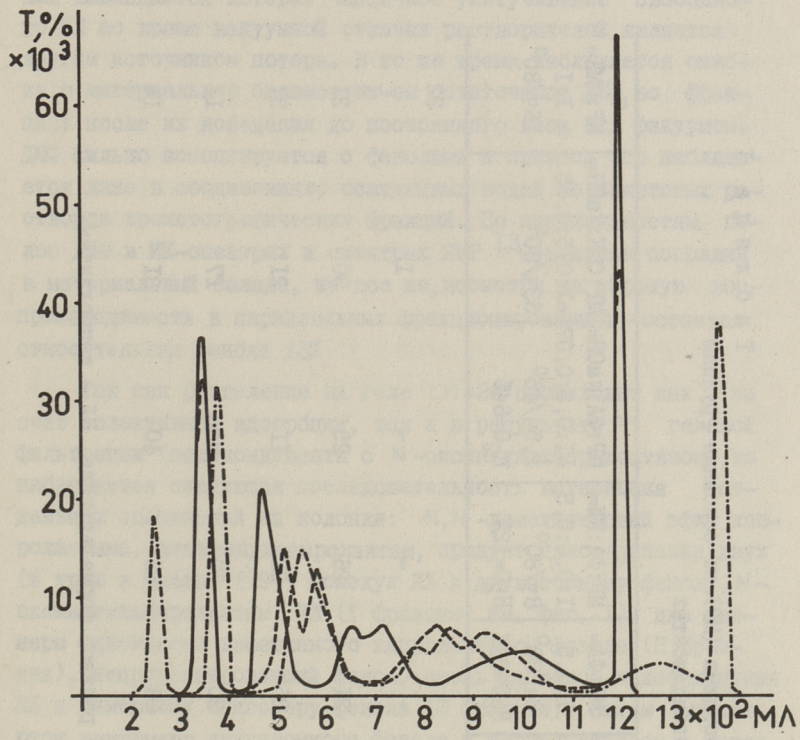
в парафиновом масле или пленок из этилового спирта сняты на спектрометре UR-20.

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

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



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



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

Соответствующие пики в хроматограммах очень широкие. Из-за большого гидродинамического объема автоассоциатов тетрамеров и из-за сильной ассоциации с гелем тетрамеры вытесняются еще медленнее, и большинство из этих олигомеров вытесняются с более полярным ДМФ, который уже не разделяет высших олигомеров на отдельные фракции. При хроматографировании наблюдается постепенное загрязнение геля за счет более высокомолекулярных компонентов исследуемых смол. В случае стиролевого геля удалось улучшить вытеснение различных полимерных ассоциированных молекул с прибавлением электролита к элюенту ДМФ для уменьшения ассоциации (0,05 моля бромида лития в ДМФ) [I8]. В наших опытах прибавление бромида лития к ДМФ не давало положительного эффекта, и в материальных балансах хроматографирова-

Таблица I

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

Тип соединения	I МР:ОМК= =I:0,5 8ч/80°	2 МР:ОМК= = I:I 8ч/80°	3 МР:ФА= I:0,5 8ч/80° H_2O=3I%	4 МР:ФА:КЛ= I:0,5:0,5 8ч/80° H_2O=I2%	5 МР:ФА:NaOH= =I:0,5:0,07 2,5ч/45° H_2O=64%	6 МР:ОМК:NaOH= =I:0,5:0,05 33ч/80°	7 МР:ОМК= = I:I I6ч/80°
I:I соединение МР с ОМК соответствующее	24	I7	-	-	-	I	22
I:2 соединение	2	I					I
Непрореагировавший МР	59	30	2I	26	25	30	2I
Соединения из двух молекул МР	I3	24	25	22	II	2I	3I
Соединения из трех молекул МР	2	I4	20	I9	24	I7	II
Соединения из четырех и более молекул МР	-	I4	34	33	40	3I	I4

ОМК - N-оксиметилкапролактам, ФА - водный раствор формальдегида, КЛ - капролактам

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

Так как разделение на геле LH-20 происходит как за счет селективной адсорбции, так и в результате гелевой фильтрации (поликонденсаты с N-оксиметилкапролактамом), то наблюдается следующая последовательность вытеснения отдельных соединений из колонки: N,N'-диметиленовый эфир капролактама, метилендикапролактам, продукт присоединения двух (и трех в следах [I9]) молекул КЛ к двухатомному фенолу, N-оксиметилкапролактам, КЛ (I фракция, см. фиг. I), два изомера однократно замещенного капролактамом фенола (II фракция), непрореагировавший фенол, смесь изомеров присоединения КЛ к димерному олигомеру фенола (III фракция). Затем вытесняются олигомеры двухатомного фенола с формальдегидом в порядке возрастающего молекулярного веса (IУ-УII фракции). При этом 2-замещенные изомеры всегда вытесняются раньше соответствующих 4-(или 6-)замещенных изомеров. Поликонденсаты не разделяются на индивидуальные соединения, а почти все фракции состоят из нескольких компонентов. Однако разрешение окажется достаточным для проведения структурного анализа полученных узких фракций при помощи спектров ЯМР ^{13}C [I3, I4]. Для выделения отдельных соединений из хроматографических фракций в некоторых случаях использовалась селективная экстракция или осаждение водой из спиртовых растворов.

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

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

Исследование химического состава поликонденсатов (I)-(7) показало, что все они имеют, в основном, линейную структуру. Содержание разветвленных структур в тяжелых фракциях малое (I0%). Содержание 2-замещенных соединений во всех поликонденсатах колеблется в узких пределах и всегда значительно ниже 4-(6-)замещенных изомеров. Наименьшее содержание 2-замещенных I,3-диоксибензольных колец наблюдается в (4) и прибавка щелочи ведет к малому увеличению 2-замещения. Нужно отметить, что 2-замещение распределяется в различные соединения в зависимости от того, синтезирован ли поликон-

денсат с применением ОМК или без него. В поликонденсатах из МР и ОМК степень трансоксиметилирования, также степень поликонденсации, низкие и большинство 2-замещенных I,3-диоксибензольных колец включено в продукты амидометилирования. Так как сильно ассоциированные и менее растворимые последние фракции дают широкие и сильно перекрывающиеся полосы в спектры ЯМР ^{13}C, окажется затруднительным вычислить общее содержание соединений с 2-замещением в их структуре для суммарных поликонденсатов, но среди димерных соединений доля колец МР с 2-замещением не превышает 6%. Тримерные олигомеры содержат 2-замещенных колец МР примерно I0%, в тримерах поликонденсата (6) содержание колец МР с 2-замещением около I7%.

Выводы

I. Методом гелевой хроматографии с применением спектроскопического анализа (ЯМР ^{13}C, ИК) определено молекулярно-массовое распределение в пяти различных поликонденсатах 5-метилрезорцина.

2. Применение N-оксиметилкапролактама в качестве источника формальдегида ведет к сильному снижению степени поликонденсации двухатомных фенолов.

3. Применение капролактама как регулятора скорости реакции поликонденсации не оказывает заметного влияния на химический состав образующегося поликонденсата.

4. Применение щелочи при поликонденсации ведет к увеличению степени поликонденсации и к предпочтительному образованию более высокомолекулярных олигомеров. Наблюдается малый рост содержания 2-замещенных колец 5-метилрезорцина в щелочных поликонденсатах.

Литература

1. Duval, M. These Le Grande de Docteur-Ingenieur, Paris, 1970.

2. Wagner, E.R., Greff, R.J. J. Pol. Sci., Part A, 1971, 9, 2193-2207.

3. M o r i o T s u g e, T a t s u y a M i y a b a y a s h i, S h i g e u k i T a n a k a. Nippon Kagaku Kaishi, 1972, 4, 800-806.

4. M o r i o T s u g e, T a t s u y a M i y a b a y a s h i, S h i g e u k i T a n a k a. Chem. Letters, 1973, 275-278.

5. B r a u n, D., A r n d t, J., K ä m m e r e r, H. Angew. Makromol. Chem., 1972, 26, 181-185.

6. Q u i n n, J., O s t e r h o u d t, H.W., H a c k l e s, J.S., Z i e g l e r, D.C. An. Chem., 1968, 40(3), 547-551.

7. N o w l i n, T.E., B o y d, W.H. J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 1976, 14, 2341-2349.

8. W i l k, M., R o c h l i t z, J., B e n d e, H. J. Chrom., 1966, 24, 414-416.

9. C o o p e r, B.S. J. Chrom., 1970, 112-115

10. H i r o h I n o u e, K a z u o K o n i s h i, M o r i o T a n i g u c h i. J. Chrom., 1970, 47, 348-354.

11. H a g e n, E., S c h r ö d e r, E. Plaste und Kautschuk, 1969, 16(5), 335-337.

I2. К р и с т ь я н с о н П.Г., Р а у д с е п п Х.Э., К а п с Т.К., Т е д е р Ю.Т., Л и п п м а а Х.В. Республ. научн. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, I974, с. 33.

I3. Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ь я н с о н П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", I976, № 405, с. 73.

I4, Л и п п м а а Х.В., П е х к Т.И., К р и с т ь я н с о н П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", I977, № 427, с. 3I.

I5. К р и с т ь я н с о н П.Г., К и й с л е р К.Р., С и й м е р К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", I974, № 356, с. 53.

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

17. B r o o k, A.J.W., H o u s l e y, S. J. Chrom., 1969, 41, 200-204.

18. H a n n, N.D. J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 1977, 15, 1331-1339.

19. O я Х.П., Л и п п м а а Х.В., К р и с т ь я н с о н П.Г., П е х к Т.И. См. наст. сб. с.19.

20. К р и с т ь я н с о н П.Г., К и й с л е р К.Р., А а р н а А.Я. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1969, Серия А, № 270 с. 29.

21. С и й м е р К.Ю., К р и с т ь я н с о н П.Г. "Тр. Таллинск.политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 21.

H. Lippmaa, P. Christjanson, T. Pehk

Investigation of Phenol-Formaldehyde Polycondensation Products with Spectroscopic Methods VI

Gel Chromatographic Analysis of 5-Methylresorcinol-Formaldehyde Polycondensates

Summary

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

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

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 543.544.42:678.632'0'21

Х.Э.Раудсепп, Т.К.Капс,
П.Г.Кристьянсон

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИБЕНЗОЛА И РЕЗОРЦИНОВ В ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В ходе исследования поликонденсации оксибензола и резорцинов с формальдегидом – например, с целью получения фенолрезорциновых клеевых смол – возникает ряд аналитических проблем, связанных с изучением детальной структуры образующейся смолы, а также с количественным определением свободных фенолов в продуктах реакции. Сложная задача количественной характеристики структуры таких смол решена при помощи ПМР [I].

Классический метод определения свободного фенола – метод Коппешаара – позволяет установить лишь только содержание одноатомных фенолов. Можно предположить, что одновременное количественное определение свободных оксибензола и резорцинов оказывается возможным при применении тонкослойной хроматографии.

Судя по литературным источникам, в которых публикуются систематические данные о качественном разделении фенолов методом тонкослойной хроматографии, аналитическую проблему такого рода можно решить применением тонких слоев силикагеля [2–7], целлюлозы [4, 8, 9], окиси алюминия [6], полиамида [4, I0] и ионнообменных смол [II]. В качестве элюента для разделения фенолов в тонком слое силикагеля часто применяется смесь бензол – метанол – уксусная кислота [2–4].

Известна методика [I2] количественного определения

свободного оксибензола в его конденсатах с формальдегидом на силикагеле. Методика количественного определения свободного резорцина базируется на бумажной хроматографии [13].

В наших предыдущих работах описано определение содержания резорцина [14] и 5-метилрезорцина [15] в их поликонденсатах с формальдегидом или N-оксиметил-ε-капролактамом при помощи тонкослойной хроматографии.

Настоящая работа посвящена проблеме одновременного количественного определения оксибензола и резорцина или оксибензола и 5-метилрезорцина методом тонкослойной хроматографии. Объектом исследования являются поликонденсаты оксибензола и резорцина или оксибензола и 5-метилрезорцина с формальдегидом.

Экспериментальная часть. Исследуемые поликонденсаты приготовляли путем нагревания оксибензола с формалином в присутствии гидроокиси натрия при 65°С в течение 8 часов. Потом прибавляли резорцин (поликонденсат I) или 5-метилрезорцин (поликонденсат II) и выдерживали реакционную смесь еще 4 часа при 100°С. Молярные соотношения исходных оксибензола, формальдегида и резорцинов 1,0:1,5:1,2 соответственно.

Из поликонденсатов приготовляли растворы в ацетоне такой концентрации, чтобы количества определяемых оксибензола и резорцинов были 5-15 мкг. Исследуемые растворы наносили 2 мкл микропипеткой на пластинку "Silufol UV 254", а параллельно и эталонные растворы. Хроматографировали в насыщенной камере восходящим способом. Удовлетворительное разделение поликонденсатов получали при использовании двухступенчатого хроматографирования (см. табл.I). Первым элюентом служила смесь бензол - уксусная кислота - метанол (100:15:10), вторым - хлороформ - метанол (100:8). Если определить в поликонденсате только содержание оксибензола, можно успешно использовать любой из элюентов, приведенных в таблице I. Потом пластинки сушили в течение часа на воздухе. Для определения положения пятен пластинку облучали УФ-светом при 254 нм и участки хроматограммы с пятнами фенолов вырезали, помещали в бюксы с притертыми

Таблица I

Значения R_f фенолов и 2-метилолфенола

№ п.п.	Элюент	R_f			
		резорцин	5-метилрезорцин	оксибензол	2-метилолфенол
I.	Бутилацетат	0,84	0,84	0,94	0,67
2.	Бензол - уксусная кислота - метанол (I00:I5:I0)	0,29	0,33	0,53	0,38
3.	Ступенчатое хроматографирование[x)]	0,43	0,49	0,72	0,57
4.	Хлороформ - ацетон (I00:I5)	0,II	0,I2	0,4I	0,I9
5.	Хлороформ - метанол (I00:I5)	0,33	0,37	0,55	0,40
6.	Хлороформ - метанол - ацетон (I00:I0:I0)	0,28	0,30	0,52	0,34
7.	Бензол	0,0I	0,0I	0,I4	0,0I

x) Первый элюент: бензол - уксусная кислота - метанол (I00:I5:I0); второй элюент: хлороформ - метанол (I00:8).

Таблица 2

Статистическая обработка результатов определения фенолов

Наименование фенола	Взято, мкг	$\bar{x}$	n	S	$\varepsilon_\alpha = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$ x)	$\pm \frac{\varepsilon_\alpha \cdot 100}{\bar{x}}$
Оксибензол	I0,22	I0,4I	I0	0,347	0,248	2,39
Оксибензол	5,II	5,29	I0	0,268	0,I92	3,63
Резорцин	I2,76	I3,00	I0	0,508	0,363	2,79
Резорцин	6,38	6,28	I0	0,322	0,230	3,66
5-метилрезорцин	I2,34	I2,6I	I0	0,482	0,345	2,73
5-метилрезорцин	6,I7	6,39	I0	0,238	0,I70	2,66

x) $t_{0,95} = 2,262$.

пробками и заливали 5 мл эталона. После 20-часового элюирования определяли оптическую плотность элюата на спектрофотометре "Specord UV-VIS" при 272, 276 и 274 нм соответственно для оксибензола, резорцина и 5-метилрезорцина.

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

По вышеописанной методике определили содержание свободных фенолов в поликонденсатах. Содержание оксибензола и резорцина в поликонденсате I 6,2 и I6,4, содержание оксибензола и 5-метилрезорцина в поликонденсате II 5,2 и I8,2%.

Выводы

I. Разработана методика для количественного определения оксибензола и резорцина или оксибензола и 5-метилрезорцина в продуктах их поликонденсации с формальдегидом при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol UV 254".

2. Удовлетворительное разделение фенолов от других компонентов достигнуто двухступенчатым хроматографированием.

3. Для измерения количества фенолов применено их элюирование с пластинки и определение оптической плотности элюата с помощью УФ-спектрофотометрии.

4. Определено содержание свободных оксибензола, резорцина и 5-метилрезорцина в некоторых продуктах их поликонденсации с формальдегидом.

Литература

I. Anderson, R., Haines, A.H., Stark, B.P. Angew. Makromol. Chem., 1972, 26, 171.

2. Hedin, P.A., Minyard, J.P., Thompson, A.C. J. Chromatogr., 1967, 30, 43.

3. Pastuska, G. Z. Anal. Chem., 1961, 179,355.

4. Joschek, H.I., Miller, S.I. J.Am.Chem. Soc., 1966,88, 3276.

5. Thielemann, H. Z.Chem., 1972, 12, 223.

6. Dietz, F., Traud, J., Koppe, P., Rübelt, Ch. Chromatographia, 1976, 9, 380.

7. Умпелев В.Л., Коган Л.А., Гагаринова Л.И. Ж. аналит. химии 1974, № 39, с. 179.

8. Scheline, R.R. J.Pharm.Pharmacol., 1966, 18, 655.

9, Dittman, J. J. Chromatogr., 1968,32,764.

10. Kirchner, J.G. Technique of Organic Chemistry. Vol.12, Thin-Layer Chromatography, Interscience Publishers, N.Y., L., Sidney, 1967, p.546, 683.

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

12. Адорова И.В., Ковнер В.Я., Силинг М.И. Пласт. массы, 1968, № 1, с.60.

13. Матюхина О.С., Силинг М.И., Стальнова М.А. Заводская лаборатория, 1972, № 2. с. 158.

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

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

H. Raudsepp, T. Kaps, P. Christjanson

Quantitative Determination of Hydroxybenzene and Resorcinols in Polycondensation Products by Thin-layer Chromatography

Summary

The thin-layer chromatography technique on "Silufol UV 254" plates has been used to determine free hydroxybenzene and resorcinol or hydroxybenzene and 5-methylresorcinol in its polycondensates with formaldehyde. A good separation has been achieved by the stepwise elution technique, in which the first solvent was benzene - acetic acid - methanol (100: :15:10) and the second chloroform - methanol (100:8). For the quantitative determination of phenols the elution method and UV-spectroscopy was used.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 547.28.I+547.562.I

Р.Э.Яэтма, Т.К.Капс

О СОСТОЯНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ЕГО БЕЗВОДНЫХ ОКСИБЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

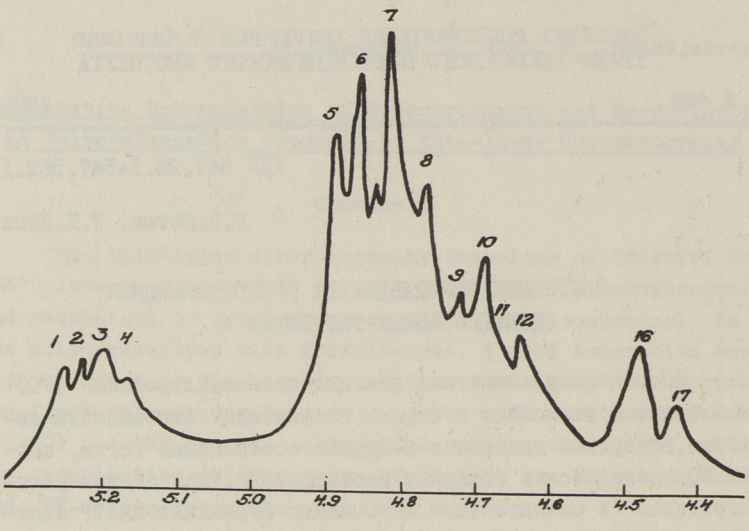
Исследование кинетики реакции оксиметилирования (РО) оказывается возможным в смысле сохранения гомогенности системы в широком диапазоне молярных соотношений тогда, когда РО проводится в полярном растворителе. Подходящим растворителем (и одновременно источником формальдегида) является безводная смесь: формальдегид (ФА) - оксибензол (Ф) [I]. Эта система (ФА - Ф) служила реакционной средой при исследовании кинетики РО капролактама [I, 2].

Найдено [I], что раствор ФА - Ф в условиях РО стабилен и обладает временем полупревращения ФА не менее I00 часов, но до сих пор нет экспериментальных данных, в какой степени ФА реагирует с Ф в ходе приготовления раствора ФА - Ф.

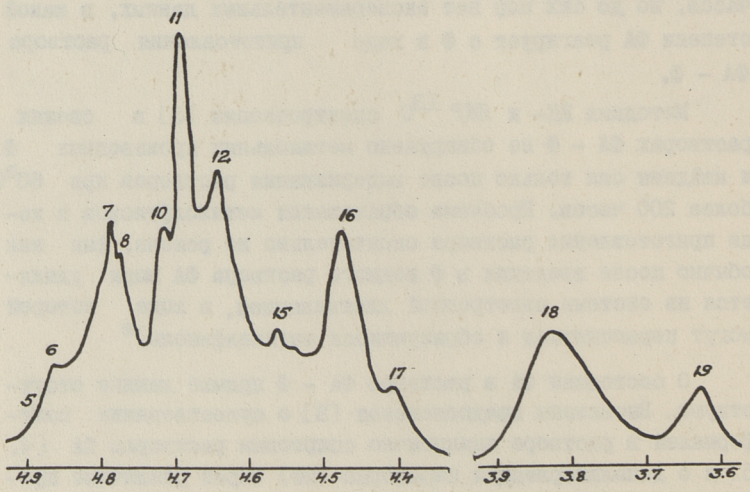
Методами ИК- и ЯМР ^{13}C спектроскопии [3] в свежих растворах ФА - Ф не обнаружено метилольных производных Ф и найдены они только после выдерживания растворов при 60°С более 200 часов. Проблема образования метилолфенолов в ходе приготовления раствора окончательно не решена, так как обычно после введения в Ф водного раствора ФА вода удаляется из системы азеотропной дистилляцией, в ходе которой могут перегоняться и образующиеся метилолфенолы.*

О состоянии ФА в растворе ФА - Ф прямые данные отсутствуют. Высказаны предположения [3] о существовании полуформалей в растворе аналогично спиртовым растворам ФА [4, 5] и о деполимеризации параформа (ПФ) через различные про-

* При помощи ИК-спектров обнаружено, что в этом дистилляте действительно присутствуют метилольные производные Ф.



Фиг. 1. Спектр ПМР раствора 1 (обозначения сигналов те же, что и в таблице 1).



Фиг. 2. Спектр ПМР раствора Ш.

межуточные ступени. Качественные и количественные данные [6], полученные путем снятия ПМР-спектров системы ФА - Ф - вода [6, 7], по всей вероятности, полностью не характеризуют соответствующей безводной системы. Также нельзя механически перенести данные об исследовании кинетики каталитической РО [8, 9] на данную систему.

Имея в виду, что практически все промышленные синтезы фенолформальдегидных смол базируются на водных растворах ФА, которые содержат значительные количества метанола (МеОН), чрезвычайно интересной проблемой является роль МеОН и в безводной системе ФА - Ф.

Настоящая работа посвящена изучению распределения ФА между его формами и соединениями в растворе ФА - Ф без добавки и с добавкой МеОН.

Экспериментальная часть. Для приготовления изучаемых систем смесь Ф (марки "ч.д.а.") и ПФ (марки "ч") с начальным молярным соотношением I:I (I) и смесь Ф : ПФ : : МеОН = I : I : 0,I (II) подвергались термической обработке при температуре 60°С в течение I0 часов. Смеси с молярными отношениями Ф : ПФ : МеОН = 2 : I : 0 (III), I : I : 0,I (IУ) и I : I : 0,5 (У) обрабатывали термически при температуре I00°С в течение I2 часов. Вода, возникающая в ходе реакции, оставалась в растворе.

Для растворов сняты ПМР-спектры (спектрометр TESLA BC 487 C с рабочей частотой 80 МГц) после термической обработки, а также после хранения растворов некоторое время при температуре 20°С.

Для сравнения использовались безводный раствор ФА - - Ф (УI) и раствор ФА - Ф с добавкой МеОН, приготовленные оба по методике [3].

Характерные химические сдвиги протонов определяли в 60-процентном растворе $(CD_3)_2CO$ от стандарта гексаметилендисилоксана. Содержание различных метиленных и метильных групп определялось интегрированием соответствующих сигналов.

Полученные спектры обрабатывали, используя литературные данные о ПМР-спектроскопии водных и ацетоновых раст-

Таблица I

Химические сдвиги протонов в системе ФА – Ф – МеОН

№	Форма или соединение	Хим. сдвиг м.д.	№	Форма или соединение	Хим. сдвиг м.д.
1		5.25	12		4.64
2		5.23	13	CH_3OCH_2OH	4.62
3	$n=2$	5.20	14	$CH_3OCH_2OCH_2OH$	4.58
4	$n>2$	5.18	15		4.56
5	$HOCH_2O(CH_2O)_nCH_2OH$	4.89	16		4.48
6	$HOCH_2O(CH_2O)_nCH_2OH$ [1]	4.84 – 4.86	17	$CH_3OCH_2O(CH_2O)_nH$	4.40 – 4.43
7	$CH_2O(CH_2O)_nH$	4.81	18		3.70 – 4.00
8	$HOCH_2OH$	4.78 – 4.79	19		3.40 – 3.70
9	$CH_3OH_2O(CH_2O)_nCH_2OH$ $CH_2O(CH_2O)_nCH_2OH$	4.76	20	CH_3OH	3.26 – 3.50
10	$CH_3OCH_2O(CH_2O)_nCH_2OH$ $CH_2O(CH_2O)_nCH_2OH$	4.73	21	CH_3OCH_2OH	3.24
11	$CH_3OCH_2OCH_2OH$ CH_2OCH_2OH	4.69	22	$CH_3OCH_2OCH_2OH$	3.19
			23	$CH_3O(CH_2O)_nH$ $n>2$	3.18

I) В эту область входят, очевидно, и сигналы средних, и концевых оксиметиленных групп полуформалей 2-МФ.

Таблица 2

Распределение ФА между его формами и соединениями (в процентах)

Форма или соединение	Хим. сдвиг м.д.	Раствор			
		I	II	IУ	У
$OCH_2O(CH_2O)_nH$, $n \geq 0$	5.18 - 5.25	11	13	6	4
$HOCH_2O(CH_2O)_nH$ [1]	4.84 - 4.89	22	22	11	6
$HOCH_2OH$	4.78 - 4.79	6	8	7	11
OH, $CH_2O(CH_2O)_nH$	4.81	16	14	10	6
OH, CH_2OH	4.64	11	8	6	7
OH, CH_2OH	4.56	3	2	3	1
OH, $CH_2O(CH_2O)_nH$ [2]	4.40 - 4.48	13	8	14	9
$CH_3OCH_2O(CH_2O)_nH$ [2]	4.69 - 4.76	19	15	27	23
CH_3OCH_2OH	4.62	—	7	4	17
$CH_3OCH_2O(CH_2O)_nH$	4.58, 4.40 - 4.43	—	3	3	4
OH, CH_2, OH	3.83	—	—	6	7
HO, CH_2, OH	3.63	—	—	3	5

1) См. примечание у таблицы I.

2) Сигналы средних групп полуформалей 4-МФ и МеОН совпадают.

воров системы Ф – ФА [6], бензиловый спирт – ФА [6], МеОН–ФА [5, 6] и данные об изучении фенолформальдегидных смол [6, 7]. Химические сдвиги для протонов 2-метилолфенола (2-МФ) и его полуформалей уточняли добавлением к системе 2-МФ, который вызвал увеличение относительной доли метиленовых группировок в области 4,64 м.д. Полоса в области 3,I – 3,3 м.д. идентифицирована добавлением в систему МеОН непосредственно перед снятием спектра.

Характерные химические сдвиги протонов системы, кроме ароматических, приведены в таблице I.

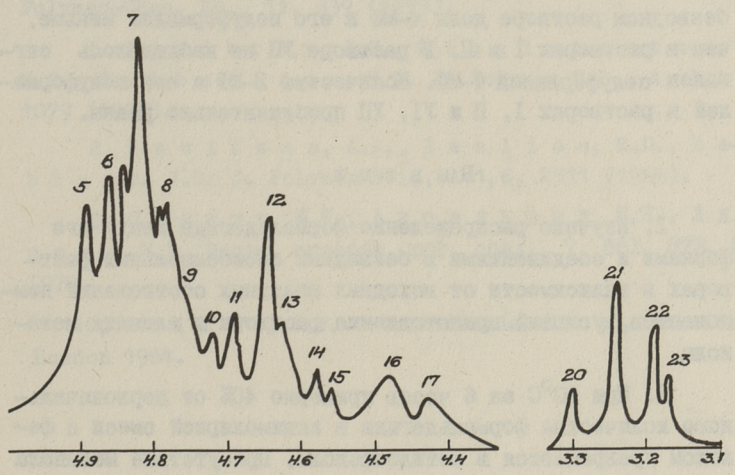
Обсуждение результатов. Раствор I, который был получен после 6-часовой термической обработки при температуре 60°С – в типичных для проведения исследования кинетики РО условиях – содержит свободного ФА менее 30% от всего количества этого соединения в системе (см. таблицу 2). Только 6% от ФА присутствует в форме метиленгликоля. Значительная часть от начального количества ФА затрачена на образование 2-МФ (более 25%) и 4-МФ (более I5%). В некаталитической системе без присутствия МеОН реакционные способности 2- и 4-положений в ядре Ф приближаются друг к другу, на что обратили внимание также Силинг и др. [9]. От остального ФА основная масса присутствует в форме полуформалей, связанных с вышеуказанными метилольными группами и гидроксильной группой Ф (фиг. I).

Во время хранения раствора I при температуре 20°С наблюдалось некоторое изменение в распределении ФА. Полосы в области 5,I8–5,25 м.д. уменьшаются, что указывает на разложение полуформалей. По изменениям интенсивностей полос 4,84 – 4,89 м.д. и 4,78 – 4,79 м.д. можно сказать, что в растворе уменьшается доля метиленгликоля и растет доля полиоксиметиленных цепей. В то же время растет интенсивность полосы 4,8I м.д. и уменьшается интенсивность полосы 4,64 м.д., что указывает на рост относительной доли полуформалей 2-МФ. Также растет относительная доля полуформалей 4-МФ.

В растворе Ш (фиг. 2) после термической обработки при I00°С в значительной мере присутствуют группировки 2,2'- и 4,4'-$ArCH_2Ar$, количества которых растут и при

20°С, что указывает на возникновение фенолформальдегидной смолы. По сравнению с раствором I уменьшалась доля метиленгликоля и полиоксиметиленных цепей в области 4,84 – 4,89 м.д. (приблизительно соответственно от 6 до 3 и от 22 до 6%). При 20°С продолжается тенденция уменьшения этих форм. Наблюдалось продолжение повышения относительных доль метиленных групп, связанных с фенольным ядром, особенно в орто-положении.

По механизму стабилизирующего действия МеОН в растворах ФА, который дан в [10], добавление МеОН к раствору должно уменьшать количество метиленгликоля. По данным ПМР-спектров растворов II, IУ и У (см. таблицу 2) доля метиленгликоля немного растет, а интенсивность полосы 4,89 м.д. уменьшается, у растворов IУ и У даже резко. Причиной этого явления может быть только укорочение цепей полиоксиметиленгликоля. Уменьшается доля полуформалей 2-МФ. Из данных, представленных в таблице I, вытекает, что химические сдвиги метиленных групп, связанных в полуформали 4-МФ и МеОН, совпадают.



Фиг. 3. Спектр ПМР раствора II.

Если учесть дополнительные данные, полученные из сигналов метильных групп МеОН (фиг. 3), можно заметить относительное уменьшение полуформалей 4-МФ с длинными цепями. Эти данные лучше согласуются с механизмом стабилизационного действия МеОН, который описан в [5].

По ПМР-спектрам растворов IУ и У можно заключить, что деполимеризация полиоксиметиленгликоля продолжается также при комнатной температуре. В ходе этого процесса растет доля метиленных групп, связанных в полуформали с МеОН, а особенно доля длинных полиоксиметиленных цепей в полуформалях. В растворе с относительно низкой концентрацией МеОН продолжалось после термической обработки возникновение смолы. В растворе У этого не наблюдалось.

В спектрах безводных растворов ФА - Ф УI и УП встречаются такие же полосы, как и в вышеописанных растворах, но отношения между интенсивностями полос отличаются. Относительная доля полосы 5,18-5,25 м.д. в растворах УI и УП составляет 22-30% от суммарной интенсивности метиленных групп против 3-10% в растворах I-У. Возможно, что это явление вызвано различиями в водосодержании системы. В безводном растворе доля 4-МФ и его полуформалей меньше, чем в растворах I и П. В растворе УП не наблюдалось сигналов полуформалей 4-МФ. Количества 2-МФ и его полуформалей в растворах I, П и УI, УП приблизительно равны.

Выводы

I. Изучено распределение формальдегида между его формами и соединениями в безводных оксибензольных растворах в зависимости от исходных молярных соотношений компонентов, условий приготовления раствора и влияния метанола.

2. При 60°С за 6 часов примерно 40% от первоначального количества формальдегида в эквимолярной смеси с фенолом превращается в метилолфенолы. Присутствие метанола тормозит эту реакцию в некоторой степени только в параположении фенола.

3. Основная масса свободного формальдегида присутствует в исследуемой системе в форме полуформалей метилоль-

ных и гидроксильной групп. В форме мономерного метиленгликоля присутствует 5-10% от первоначального формальдегида. Метанол вызывает увеличение доли мономерного метиленгликоля в системе.

Литература

1. Кийслер К.Р., Рейспере А.А. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1971, Серия А № 311, с. 17.

2. Кийслер К.Р., Рейспере А.А., Сиймер К.Ю. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 115.

3. Липпмаа Х.В., Рейспере А.А., Кийслер К.Р. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1973, № 332, с. 81.

4. Fiala, Z., Navratil, M. Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 39, 2200 (1974).

5. Dankelman, W., Daeman, J. An. Chem., 48, 2, 401 (1976).

6. Kopf, P.W., Wagner, E.R. J. Polymer Sci., Polymer-Chem. Ed., 11, 939 (1973).

7. Woodbrey, J.C., Higginbottom, H.P., Culbertson, H.M. J. Polymer Sci., A, 3, 1079 (1965).

8. Zavitsas, A.A., Bealieu, R.D., Leblanc, J.R. J. Polymer Sci., A-1,6, 2511 (1968).

9. Силинг М.И., Аксельрод Б.Я., Адорова И.В. Реакц. способн. орг. соед., 7, 861, 873, 888 1970.

10. Walker, J.F. Formaldehyde. III ed. New York, London 1964.

R. Jäetma, T. Kaps

Über den Zustand des Formaldehyds in seinen wasserfreien Phenollösungen

Zusammenfassung

Durch kernmagnetische Resonanzspektren wurde die Verteilung des Formaldehyds zwischen seinen Formen und Verbindungen in wasserfreier Phenollösung entsprechend den Molverhältnissen der Ausgangsstoffe und den Zubereitungsbedingungen der Lösung, sowie die Einwirkung des Methanols auf die Lösung untersucht.

Bei 60 °C im Laufe von 6 Stunden in equimolärer Lösung von Phenol und Formaldehyd werden etwa 40% des anfänglichen Formaldehyds als Methylolphenol verbunden. Der Hauptteil des freien Formaldehyds ist als Halbformalen in Methylol- und Hydroxylgruppen verbunden. In Form von Methylenglykol existieren 5 - 10% des anfänglichen Formaldehyds. Das Methanol verursacht einigermaßen den Anwachs des Methylenglykols und die Hemmung der Methylierungsreaktion in Para-Stellung des Phenols.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 691.175

Ю.-А.А.Старкопф

О СКОРОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

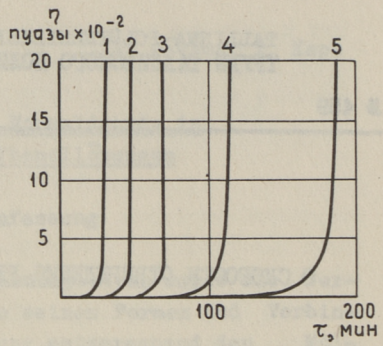
В практике склеивания большое значение имеет жизнеспособность клея. Этот показатель является различным не только для разных марок, но и отдельных партий одного клея. Это затрудняет применение клеев, выбор правильной технологии режимов склеивания. Исходя из этого, важно знать действие различных факторов и дать математическое описание их влияния на жизнеспособность и ход отверждения клея. Из-за сложности процесса и трудностей анализа механизм и кинетика отверждения мало изучены. Поэтому для описания процессов отверждения приходится использовать приближенные методы. В данной работе с помощью полуэмпирических методов выведены некоторые зависимости жизнеспособности и хода отверждения на основе исследования клея ДФК-1АМ.

Методика опытов. В опытах использовали синтезированную в лаборатории смолу ДФК-1АМ. Для выяснения влияния точности дозировки при синтезе на свойства клея изготовили ряд смол ДФК-1АМ с различными содержаниями щелочи и формальдегида. Для получения сравнительных данных с другими клеями провели опыты с промышленными смолами ФР-12 и ФР-100. При отверждении использовали отвердитель (87% параформа и 13% древесной муки) в количестве (на 100 в.г. смолы):

ДФК-1АМ и ее варианты	- 11 в.г.
ФР-100	- 16 в.г.
ФР-12	- 16 в.г.

Ход отверждения исследовался по изменениям вязкости на ротационном вискозиметре "Реотест". В зависимости от условий экспериментов получим набор типичных кривых. На

фиг. I приведено изменение вязкости для ДФК-1АМ при разных температурах.



Фиг. 1. Изменение вязкости клея ДФК-1АМ при разных температурах: 1 – при +40 °С; 2 – при +35 °С; 3 – при +30 °С; 4 – при +25 °С; 5 – при +20 °С.

<u>Методика математической обработки экспериментальных данных.</u> Рассматриваем два полуэмпирических метода описания отверждения.

В [I] было показано, что при определении энергии активации на основе температурной зависимости реакции не требуется знать точного уравнения кинетической кривой и абсолютных величин концентраций реагирующих веществ. Достаточно располагать кинетическими кривыми по любому параметру системы, однозначно связанному с концентрациями реагирующих веществ. Во многих случаях теоретическая кривая имеет следующий вид:

$$k = \frac{1}{\tau} F([A_1]_0, [A_2]_0, \ldots, [A_n]_0), \qquad (I)$$

где k – константа скорости;

τ – время;

$F([A_1]_0, [A_2]_0, \ldots, [A_n]_0)$ – функция от концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции (в дальнейшем сокращено через $F(\ )$).

При одинаковых значениях $F(\ )$, т.е. при одинаковых степенях реагирования, можно обратную величину времени $\frac{1}{\tau}$, требуемую до достижения значения $F(\ )$, принимать за оценку константы скорости. Обозначим:

$$k_{усл} = \frac{1}{\tau}, \qquad (2)$$

где $k_{усл}$ – условная константа скорости отверждения.

Учитывая, что при наших условиях $F(\ ) = const$, уравнение (I) превращается в следующее:

$$k_{усл} = \frac{k}{F(\ )} = k \cdot const. \qquad (3)$$

Следовательно, $k_{усл}$ отражает изменение константы скорости k в зависимости от изменения исследуемых факторов. Предполагаем, что моменту достижения определенного уровня вязкости отвечает определенная глубина реакции. Это предположение в принципе не корректно, но если значение вязкости выбрано достаточно большим, делаем при определении τ и $k_{усл}$ небольшую ошибку. Выбор уровня вязкости произволен, за его величину можно принимать точку гелеобразования или жизнеспособность. В данной работе жизнеспособностью (при всех температурах) считали уровень вязкости 100 000 сантипуаз. Соответственно этому значению определили $k_{усл}$.

Для описания хода отверждения фенолформальдегидных смол в [2] предложена методика, в которой используется дифференциальное уравнение, аналогичное уравнению кинетики реакции n-го порядка:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = k\eta^n, \qquad (4)$$

где η – вязкость системы;
k – константа уравнения (константа скорости);
n – константа уравнения (порядок реакции).

Для определения констант k и n уравнения (4) в [2] было предложено использовать его в логарифмической форме:

$$\ln v = \ln k + n \ln \eta, \qquad (5)$$

где $v = \frac{d\eta}{d\tau}$ – скорость изменения вязкости.

Как показали результаты регрессионного анализа экспериментальных данных, протекание отверждения резорциновых смол достаточно хорошо описывается уравнением (4), но для определения констант k и n желательно использовать вместо (5) решение уравнения (4) в виде:

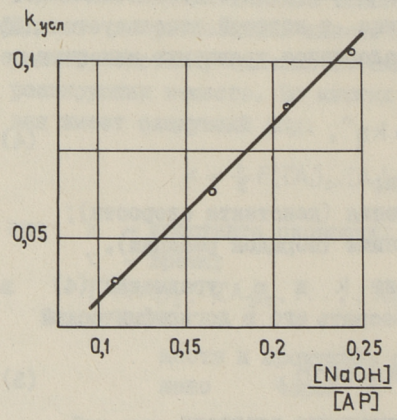
$$\eta^{(1-n)} = \eta_0^{(1-n)} - (n-1)^{k\tau}. \qquad (6)$$

При проведении регрессионного анализа на основе (6) минимизируемой функцией нужно выбрать сумму квадратов относительных отклонений:

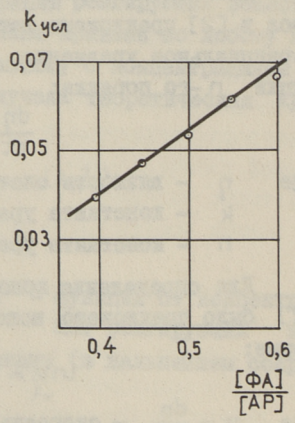
$$\sum\left(\frac{\eta^{1-n}_{\text{экспериментальное}} - \eta^{1-n}_{\text{расчетное}}}{\eta^{1-n}_{\text{экспериментальное}}}\right)^2 = Д. \quad (7)$$

Использование в расчетах вместо η значения η^{1-n} позволяет произвести регрессию только одним нелинейным параметром n, а константа k определяется на каждом шагу варьирования n по методу линейной регрессии.

Обсуждение результатов. Полученные результаты подтвердили большое значение на жизнеспособность клея содержания щелочи (фиг. 2) и формальдегида (фиг. 3) в смоле, а также необходимость точной дозировки компонентов при синтезе.



Фиг. 2. Зависимость $k_{усл}$ от соотношения щелочи к алкилрезорцинам в смоле.



Фиг. 3. Зависимость $k_{усл}$ от соотношения формальдегида к алкилрезорцинам в смоле.

Для исследованной области можно влияние содержания компонентов на жизнеспособность выразить следующими эмпирическими формулами. Для катализатора:

$$k_{усл} = 0{,}497\left(\frac{[NaOH]}{[AP]} - 0{,}034\right) \text{мин}^{-1}, \quad (8)$$

где $\frac{[NaOH]}{[AP]}$ – молярное соотношение щелочи к смеси алкилрезорцинов в смоле,

и для формальдегида:

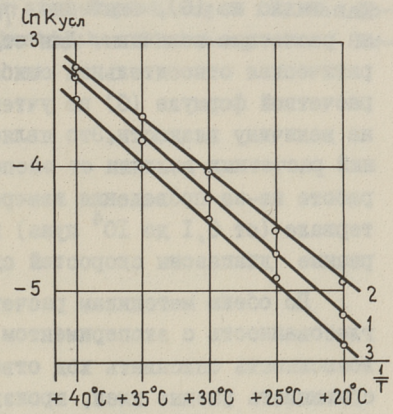
$$k_{усл} = 0{,}136\left(\frac{[ФА]}{[AP]} - 0{,}095\right) мин^{-1}, \qquad (9)$$

где $\frac{[ФА]}{[AP]}$ – молярное соотношение формальдегида к смеси алкилрезорцинов в смоле.

Жизнеспособность клея в большой мере зависит также от температуры отверждения. Для вывода температурной зависимости предполагали, что процесс отверждения подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k_{усл} = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (10)$$

Результаты сравнения разных марок резорциновых клеев представлены на фиг.4 и в таблице I.



Фиг. 4. Зависимость $\ln k_{усл}$ от $\frac{1}{T}$ для разных клеев:
1 – ДФК-1АМ;
2 – ФР-100;
3 – ФР-12.

Температурная зависимость исследовалась и по второй методике. Анализ результатов по отдельным опытам показал, что для одной марки клея константа n при разных температурах мало изменяется. Также подтвердилась статистическая взаимосвязанность значений n и k. Учитывая это, провели регрессию при условии, что n не зависит, а k и η_0 зависят от температуры отверждения. Была получена хорошая согласованность расчетных величин с экспериментальными. Полученные значения констант k подчиняются уравнению Аррениуса (коэффициент корреляции 0,999), на сонове которого были определены значения энергии активации (табл. I). Полученные результаты несколько выше значений, найденных по первой методике. Это объясняется тем, что вторая методика учитывает влияние температуры на начальную вязкость η_0.

Таблица I

Параметры температурных зависимостей для разных марок клеев

Клей	I методика		II методика		
	E, ккал/моль	A_0, $мин^{-1}$	E, ккал/моль	A_0 $мин^{-1}$	n, степень реакции
ДФК-IAM	I7,5	$7,0 \cdot 10^{10}$	24,3	$11,6 \cdot 10^{15}$	I,45
ФР-I00	I5,8	$5,1 \cdot 10^{9}$	22,2	$4,9 \cdot 10^{14}$	I,37
ФР-I2	I8,0	$11,1 \cdot 10^{10}$	25,2	$31,4 \cdot 10^{15}$	I,60

Как видно из (6), значение η_0 имеет существенное влияние на расчетные величины. Для отдельных опытов средняя квадратическая относительная ошибка была в пределах 2-I0%. В расчетной формуле (6) не учтено влияние скорости сдвига на величину вязкости. Это является главной причиной отклонений расчетных величин от экспериментальных, так как в данной работе из-за проведения измерений вязкостей в большом интервале (от 0,I до 10^4 пуаз) необходимо было использовать разные диапазоны скоростей сдвига.

По обеим методикам расчета была получена хорошая согласованность с экспериментом. Приведенные методики дают возможность описывать ход отверждения резорциновых клеев, сравнивать разные клеи, производить технологические расчеты и получать температурные зависимости отверждения.

Литература

I. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., "Высшая школа", I969.

2. Borosgyevi, E., Tüdos, F., Szudi, I. Angewandte Makromolekulare Chemie, 15 (1971), 1-8.

J.-A. Starkopf

Über die Geschwindigkeit der Erhärtung der Resorzinformaldehydharzen

Zusammenfassung

Es werden zwei halbempirische Methoden zur Beschreibung der Erhärtung der Resorzinharzen betrachtet. Man hat eine gute Zusammenfallung mit dem Experiment erreicht. Es sind abhängigkeiten des Lebendauers des Harzes von Menge der Basis und Formaldehyd bei Synthese herausgebracht worden. Die Temperaturabhängigkeiten der Erhärtung für verschiedene Harzen sind gegeben. Es sind Empfehlungen für das Berechnen der Konstanten der kinetischen Gleichung der Erhärtung gegeben.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 677.522-678.632

Т.К.Капс, Т.А.Кумари,
В.А.Здон, Э.М.Долгий

О СЖИМАЕМОСТИ МИНЕРАЛОВАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Важным направлением применения фенолформальдегидных резольных смол является производство минераловатных изделий (МВИ) [I]. Наиболее широко для этой цели в настоящее время применяются смолы, выпускаемые под названием фенолоспирты (ФС) марки Б и В [2].

Известны также немалочисленные модификации ФС [3-6], но практические рекомендации даны [2] только на нейтрализацию ФС сернокислым аммонием и аммиаком [7-9], или борной кислотой [3].

К группе ФС относится и новое связующее на базе сланцевых фенолов, разработанное совместно Таллинским политехническим институтом и Киевским комбинатом стройиндустрии [I0].

При сравнительной оценке самих связующих, а также при определении эффективности различных модификаторов, основным критерием являются физико-механические свойства МВИ, прежде всего сжимаемость материала. По ГОСТу 9573-72 для жёстких минераловатных плит сжимаемость (методика - по ГОСТу I7I77-7I) не должна превышать 6%, а относительное изменение сжимаемости 30%. Следовательно, для жестких плит после хранения во влажной камере наивысшее допустимое значение сжимаемости может быть 7,8%.

Прямые значения относительного изменения сжимаемости, однако, не могут охарактеризовать свойства МВИ, так как по этому признаку образцы, у которых, например, сжимаемость до и после хранения во влажной камере соответственно 2,0

и 4,0 или 5,0 и 10,0% - равноценны. Относительное изменение сжимаемости для обоих случаев 100% - плиты не отвечают требованиям ГОСТа, а фактическая сжимаемость первого образца после влажной камеры только 4,0%. Следует отметить, что это противоречие увеличивается с уменьшением начальной величины сжимаемости, т.е. с улучшением качества МВИ.

Проблемы возникают также при математической обработке результатов измерений. Не всегда арифметическое среднее от величин сжимаемости или относительных сжимаемостей позволяет охарактеризовать полностью серию МВИ и быть основой для сравнения одной серии с другими.

В настоящей работе рассматриваются возможности сравнительной оценки физико-механических свойств разных партий МВИ, при выпуске которых применялись различные связующие.

Экспериментальная часть. Образцы для сравнительной оценки сжимаемости МВИ на боза ФС марки В (151 штука) и нового связующего [10] (658 штук) вырезались из минераловатных плит, изготовленных на технологических линиях Киевского комбината стройиндустрии. Схема расположения мест вырезки образцов из минераловатного ковра описана нами ранее [10].

Сжимаемость определялась в двух параллельных сериях для обоих связующих. В первой серии испытания проводились в соответствии с ГОСТом 17177-71, т.е. определялась сжимаемость образцов непосредственно после изготовления МВИ и после трехсуточного выдерживания их во влажной камере.

Во второй серии образцы на базе нового связующего и ФС марки В (соответственно 39 и 38 образцов) находились во влажной камере 60 суток и сжимаемость определялась через 0, 3, 7, 14, 21, 30 и 60 суток.

Кривые распределения объемной массы обеих серий были близки друг к другу.

Обработка и обсуждение результатов. Сравнение разных связующих на базе сжимаемости минераловатных плит - зада-

ча сложная, так как все другие параметры (диаметр и химический состав минераловатных волокон, объемный вес плиты, содержание связующего в плите, время и температура термообработки плит и т.д.) сравнимаемых партий минераловатных плит, кроме марки связующего, должны быть одинаковы. Как показывает практика, полного совпадения всех других факторов не бывает. Поэтому целесообразно представить результаты измерения сжимаемости в виде кривых распределения - дифференциальных или интегральных. При сравнении сжимаемости образцов первой серии на основе интегральных кривых (фиг. I) следует отметить, что новое связующее превосходит ФС марки В во влагостройкости.

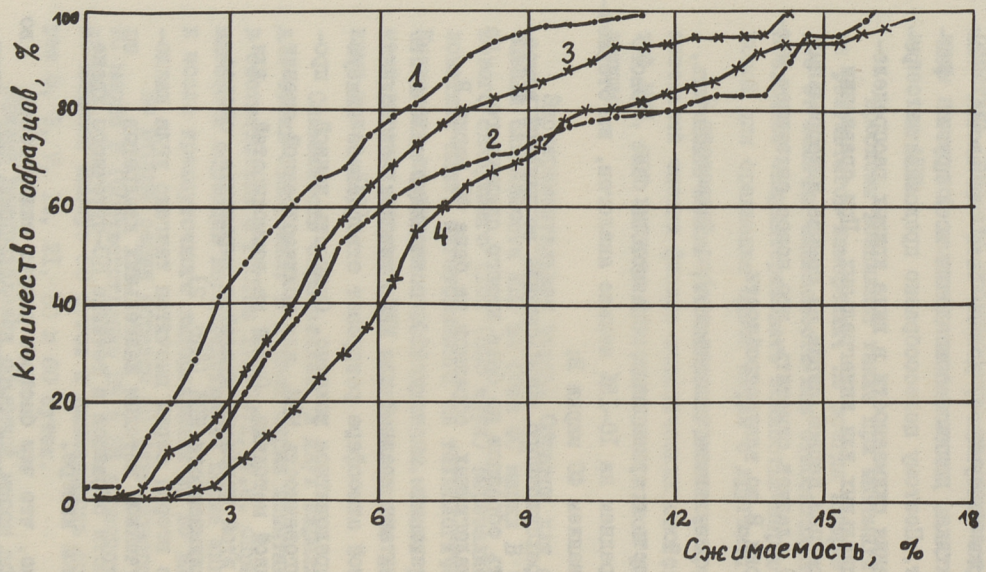
Сравнивая результаты сжимаемости, можем заключить, что:

- сжимаемость в сухом виде образцов на базе нового связующего в среднем на I0-I5% меньше аналогов, изготовленных с использованием ФС марки В;

- после трехсуточного выдерживания во влажной атмосфере сжимаемость образцов на базе нового связующего на 5-7% меньше аналогичных образцов на базе ФС марки В.

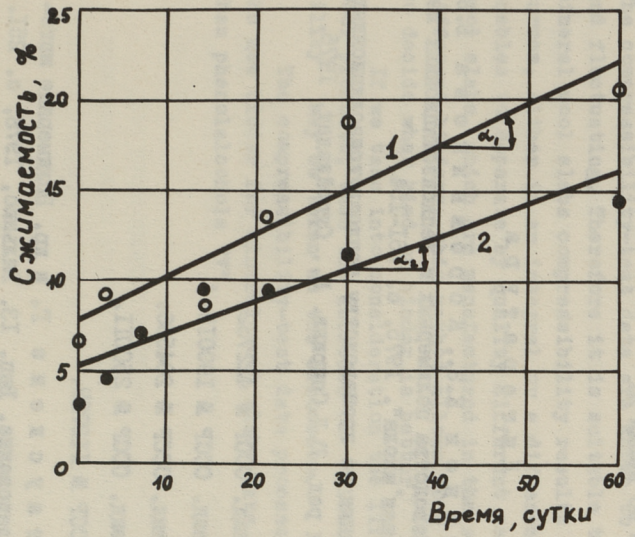
По общепризнанным мнениям [2], повышенную щелочность (свыше 0,5%) считают вредной для МВИ, так как свободная щелочь во влажной атмосфере разрушает отвердевшее связующее и само минераловатное волокно. Сущность данной проблемы - это долговечность МВИ, для количественной оценки которой нет единой методики. Одной из возможностей для характеристики этой проблемы является выражение скорости увеличения сжимаемости МВИ (фиг. 2).
Для всех опытов второй серии высчитан тангенс угла наклона прямой, полученной методом наименьших квадратов по данным сжимаемости образцов в течение 60-суточного хранения их во влажной камере.

Естественно, что чем быстрее растет сжимаемость во времени, тем ниже качество образца. Арифметическое среднее от значений $tg\alpha$ для нового связующего ($\overline{tg\alpha}$ =0,I34) и для ФС марки В ($\overline{tg\alpha}$ = 0,I56) позволяет сравнить эти связующие и заключить, что в данных условиях долговечность образцов МВИ на базе нового связующего на I4% выше, чем долговечность МВИ на базе ФС марки В. Дифференциальная

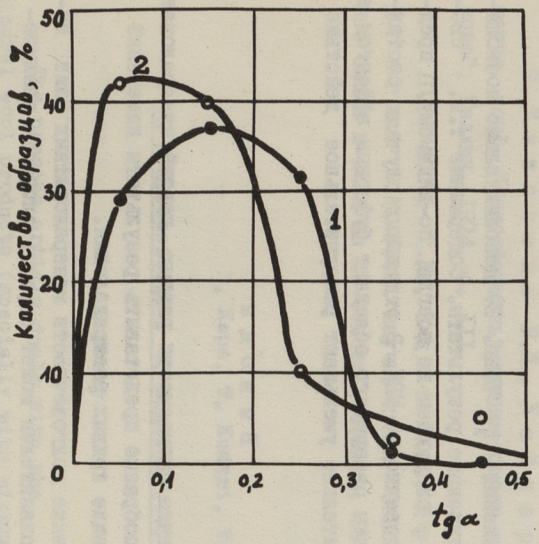


Фиг. 1. Интегральные кривые сжимаемости минераловатных плит до и после хранения во влажной атмосфере:

1 – сухие образцы на базе нового связующего;
2 – образцы на базе нового связующего после влажной камеры;
3 – сухие образцы на базе Ф С марки В;
4 – образцы на базе Ф С марки В после влажной камеры.



Фиг. 2. Изменение сжимаемости некоторых характерных минелаловатных плит:
1 – плита на базе Ф С марки В: об. вес. 109,2 кг/м^3, $tg\alpha_1 = 0,233$;
2 – плита на базе нового связующего, об. вес 108,3 кг/м^3. $tg\alpha_2 = 0,175$.



Фиг. 3. Кривые распределения сжимаемости ($tg\alpha$) для минераловатных плит с разными связующими:
1 – плита на базе Ф С марки В;
2 – плита на базе нового связующего.

кривая распределения $tg\alpha$ (фиг. 3) дополнительно позволяет сравнить полученные результаты. Содержание т.н. "свободной щелочи" в связующем не всегда, по-видимому, предопределяет долговечность МВИ. В отдельных случаях составляющие компоненты связующего обладают буферным эффектом и тем самым значительно уменьшают разрушительное действие щелочи на МВИ.

Выводы

I. При оценке сжимаемости разных партий минераловатных плит целесообразно представить результаты измерений сжимаемости в виде кривых распределения.

2. При оценке долговечности минераловатных плит количественным показателем может служить скорость увеличения сжимаемости.

3. По данным сжимаемости и долговечности новое связующее на базе сланцевых фенолов обладает более хорошими свойствами, чем ФС марки В.

Литература

I. Горяйнов К.Э., Коровникова В.В. Технология производства полимерных и теплоизоляционных изделий. М., "Высшая школа". I975, с. I5I-I54.

2. Справочник по производству теплозвукоизоляционных материалов. Под ред. Ю.Л.Спирина. М., Стройиздат, I975, с. 8I.

3. Авт. свид. СССР № 422752.

4. Авт. свид. СССР № I90015.

5. Авт. свид. СССР № 204566.

6. Авт. свид. СССР № 250011.

7. Пат. ЧССР № II27033.

8. Ластаускене Г. и др. Полимерные материалы и их исследование. Вып. I3. Вильнюс, I973, с. 25I.

9. Учипчене Р.П., Кайкарис П.А. Респ. научн. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1974, с. 111.

10. Капс Т.К., Здон В.А., Кумари Т.А. Долгий Э.М. Респ. научн. конф. "Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе", Таллин, 1977, с. 43.

T. Kaps, T. Kumari, V. Zdon, E. Dolgii

On Compressibility of Mineral Wool Products

Summary

The present article deals with the processing of mineral wool products (specially with mineral wool slabs) compressibility-testing data.

The slabs are manufactured by using various phenol-formaldehyde binders - phenolalcohols "V" and a new binder. The compressibility-test data are known to be very diffusive and fluctuating. Therefore it is suitable to present the mineral wool slabs compressibility results in distribution curves, either in an integral or a differential form. It enables to separate by quality different series of mineral wool slabs, which are manufactured in the same way. Using different binders, this method allows to a certain extent to decide what kind of binder is better.

If we take into consideration the lifetime of mineral wool products, then the increase of velocity of compressibility may be taken as the criterion.

The compressibility-test data processing shows that the new binder for mineral wool slabs have better quality than phenolalcohols "V".

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 459 1978

УДК 667.633.26

Т.Ф.Сюльд, К.Р.Кийслер,
Е.В.Искра

О СТАБИЛЬНОСТИ И СТРУКТУРИРОВАНИИ ОЛИГОМЕРОВ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

В нашем предыдущем сообщении [I] было показано, что реакция полимеризации дивинилацетилена в ароматическом растворителе протекает с образованием олигомерных ароматических производных с ненасыщенными боковыми цепями. По мере сшивания ненасыщенных боковых цепей происходит дальнейшее структурирование олигомеров в неплавкие и нерастворимые продукты.

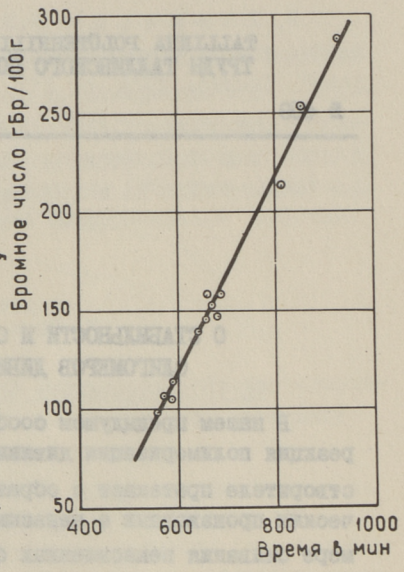
Долгопольский и др. [2] считают, что при полимеризации технической смеси дивинилацетилена в ароматических растворителях образуются линейные циклобутановые производные, структурирование которых происходит за счет взаимодействия с кислородом. Несмотря на то, что этинолевый лак является ненасыщенным олигомером дивинилацетилена, свойства лака в зависимости от его ненасыщенности до настоящего времени не рассматривались. Поэтому представляет интерес изучение стабильности и структурирования этинолевого лака в зависимости от его ненасыщенности.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлись промышленные партии этинолевого лака, представляющие смесь олигомеров дивинилацетилена в ароматическом растворителе.

Для установления основных показателей лаков определяли содержание сухого остатка (лаковой основы) и вязкость согласно техническим условиям на этинолевый лак [3].

Ненасыщенность олигомеров оценивали по величине бромного числа, в пересчете на сухой остаток, определяемого бромид- броматным методом в растворе ледяной уксусной кислоты [4].

Время желатинизации определяли при 60°С в условиях свободного испарения растворителя в открытом стакане, при помощи специального электрического устройства [5], а также в замкнутой системе.



Фиг. 1. Зависимость времени желатинизации от исходного бромного числа.

Характерные показатели исследованных этинолевых лаков приведены в таблице I. Как видно, этинолевые лаки примерно с одинаковым сухим остатком и вязкостью имеют различную стабильность, характеризующуюся различным временем желатинизации.

Определенной зависимости между приведенными показателями не имеется и характеристика лаков по содержанию лаковой основы и вязкости односторонняя. Приведенная на фиг. I зависимость времени желатинизации от исходного бромного числа показывает, что определяющим фактором стабильности дивинилацетиленовых олигомеров является предел их ненасыщенности - стабильность лаков повышается с увеличением исходного бромного числа. Следовательно, стабильность этинолевых лаков имеет прямую зависимость от глубины полимеризации дивинилацетилена при синтезе.

На фиг. 2 приведены логарифмы бромных чисел различных этинолевых лаков в процессе структурирования. По полученной зависимости ход структурирования различных лаков аналогичен. При этом рассматриваемые зависимости являются линейными и характерные кинетические кривые сдвинуты в отношении друг

Таблица I

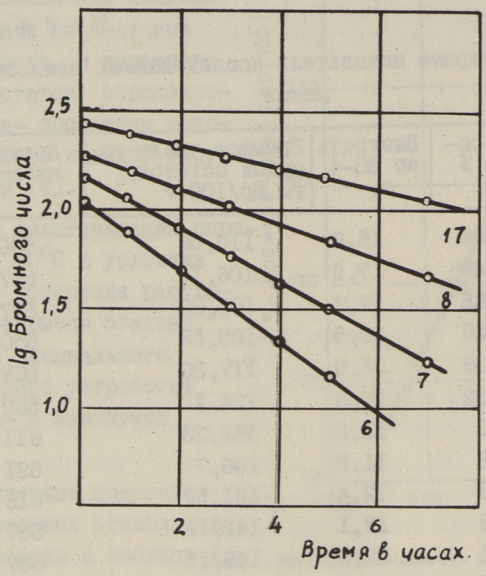
Характерные показатели исследованных этинолевых лаков

№ п.п.	Сухой остаток, %	Вязкость по ВЗ-4, с.	Бромное число на сухой остаток, г. Бр/100 г	Время желатинизации, мин
I	45,88	I6,8	II0,06	586
2	49,47	I7,2	I06,I2	557
3	49,85	I7,3	I0I,30	557
4	55,28	29,5	I08,58	550
5	58,39	35,0	II7,30	563
6	54,32	24,8	I24,I	582
7	43,9	II,2	I82,23	6II
8	43,8	II,8	I96,7	69I
9	45,8	I2,4	I6I,57	6I6
I0	53,8	I7,I	I42,I9	637
II	58,5	22,9	I46,I5	637
I2	58,7	23,6	I59,5	64I
I3	63,5	40,8	I58,9	646
I4	46,72	I3,4	256,84	87I
I5	48,70	I5,8	327,5	983
I6	5I,50	I6,6	2I2,2	854
I7	55,8	I7,I	293,0	II64

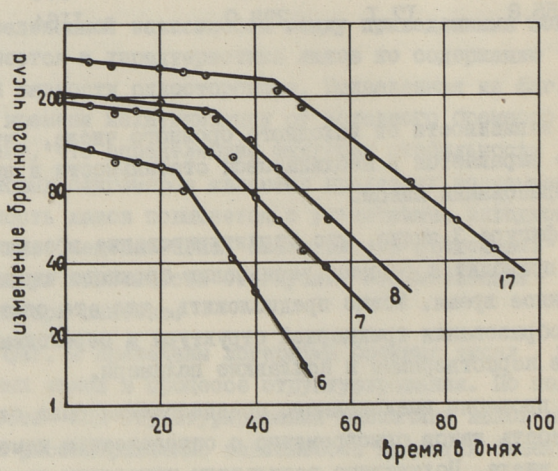
друга в зависимости от исходного бромного числа, что в практике выражается в неодинаковой стабильности и времени пленкообразования лаков.

По фигуре 3 видно, что структурирование в замкнутой системе приводит к резкому уменьшению бромного числа через определенное время. Можно предположить, что это связано с началом образования трехмерной структуры и переходом олигомеров в нерастворимые и неплавкие полимеры.

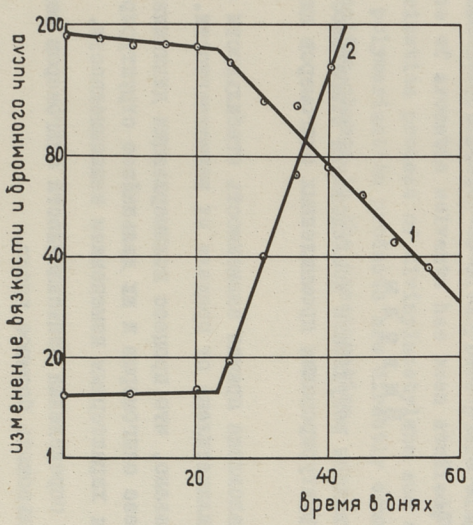
Для проверки высказанного предположения была определена вязкость лаков одновременно с определением изменения бромного числа. Полученные результаты приведены на фиг. 4. Как видно, в течение определенного периода сохраняется стабильность лака, что выражается в незначительном измене-



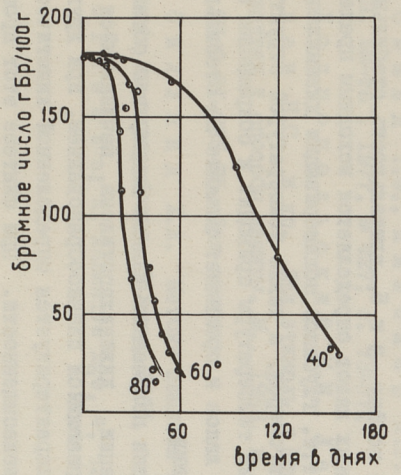
Фиг. 2. Структурирование этинолевых лаков № 6,7,8 и 17 (количество пробы 25 г) в условиях свободного испарения растворителя.



Фиг. 3. Изменение бромного числа при структурировании этинолевых лаков № 6, 7, 8 и 17 (полулогарифмическая анаморфоза кривых).



Фиг. 4. Изменение бромового числа (1) и вязкости (2) при структурировании лака № 7 (полулогарифмическая анаморфоза кривых).



Фиг. 5. Влияние температуры на изменение бромового числа при структурировании лака № 7.

нии бромного числа и вязкости. Резкому изменению бромного числа отвечает быстрое нарастание вязкости.

Как видно по фиг. 3 и 5, длительность стабильного состояния различных лаков определяется исходным пределом ненасыщенности, т.е. глубиной полимеризации дивинилацетилена при синтезе олигомеров, а также температурой структурирования. Повышение температуры приводит к сокращению стабильного состояния лаков и проявляет влияние на стабильность лака при хранении.

На основании полученных данных видно, что общий процесс полимеризации дивинилацетилена, начинающийся при синтезе и завершающийся пленкообразованием, при других равных условиях характеризуется определенной кинетической кривой изменения ненасыщенности. При синтезе этот процесс прекращается для различных партий при неодинаковой глубине полимеризации, от чего зависит предел ненасыщенности олигомеров. Следовательно, одинаковыми свойствами будут обладать этинолевые лаки, имеющие равные или малоотличающиеся бромные числа и сухие остатки. Это гарантируется в случае, если синтез олигомеров прекращается при одинаковой глубине полимеризации дивинилацетилена, принимая во внимание ненасыщенный характер образующихся при полимеризации дивинилацетилена продуктов.

Выводы

1. Приведены результаты исследования стабильности и процесса структурирования промышленных олигомеров дивинилацетилена.

2. Установлена прямая зависимость стабильности олигомеров дивинилацетилена от предела их ненасыщенности.

3. Показано, что процесс полимеризации дивинилацетилена при синтезе олигомеров и их дальнейшее структурирование определяются характерным изменением ненасыщенности.

4. Для определения ненасыщенности олигомеров рекомендуется использовать бромное число.

Литература

1. Сюльд Т.Ф., Кийслер К.Р., "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 73-77.

2. Долгопольский И.М., Лабутин А.Л. Лебедев Н.С. и др. Лак этиноль. - Коррозия в хим. производствах и способы защиты. М., 1963, в. 19, с. 12-14.

3. ТУ 6-01-985-75. Лак этиноль.

4. Силланд Х.А. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961, с. 55-57.

5. Glasman, A. Adhesive Age, 4, 122-131 (1970).

T. Sõld, K. Kiisler, E. Iskra

On the Stability of Divinylacetylene Oligomers

Summary

The structuration of divinylacetylene oligomers in the presence of aromatic solvents has been studied. Both, the polymerization process of divinylacetylene and structuration of the polymerization products are directly connected with the specific change in the unsaturation.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 459 1978

УДК 547.466+547.565.2:541.571.9:543.422.4

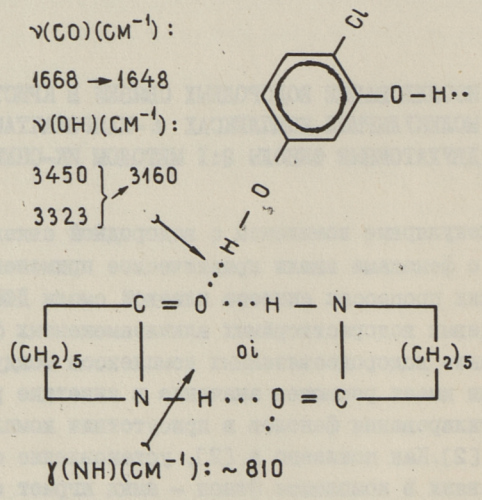
Х.П. Оя

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ε-КАПРОЛАКТАМ - ДВУХАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ 2:1 МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Молекулярные комплексы с водородной связью ε-капролактама с фенолами нашли практическое применение в технологических процессах синтеза клеевой смолы ДФК-4 на основе сланцевых водорастворимых алкилзамещенных фенолов [1]. Образование водородосвязанных комплексов между фенолами и амидами имеет решающее значение в кинетике реакции гидроксиметилирования фенолов в присутствии комплексообразователей [2]. Как показано в [2], установление схемы водородной связи в комплексе фенол - амид играет существенную роль в выяснении механизма и исследовании кинетики подобных систем. Этим вызван интерес к исследованию молекулярных комплексов капролактама с фенолами. Частью этих исследований является изучение кристаллических молекулярных комплексов капролактама с фенолами.

Кристаллические молекулярные соединения капролактама с одно- и двухатомными фенолами были обнаружены и идентифицированы по диаграммам плавления [3]. В [4] проведено предварительное рентгеноструктурное исследование целого ряда таких кристаллических бинарных молекулярных комплексов. Рентгеноструктурным анализом была определена кристаллическая структура молекулярного соединения δ-капролактам - 4-хлоррезорцин 2:1 [5, 6]. В кристалле этого молекулярного комплекса молекулы капролактама связаны двумя Н-связями CO...HN в центросимметричные циклические димеры, как и в кристаллической структуре самого ε-капролактама [7], посредством второй водородной связи CO...HO

от карбонильных групп димерного капролактама к гидроксильным группам 4-хлоррезорцина образуется бесконечная цепь молекул, повторяющимся звеном которой является фрагмент: циклический димер капролактама... молекула 4-хлоррезорцина ... и т.д. На фиг. I такое повторяющееся звено изображено схематически.

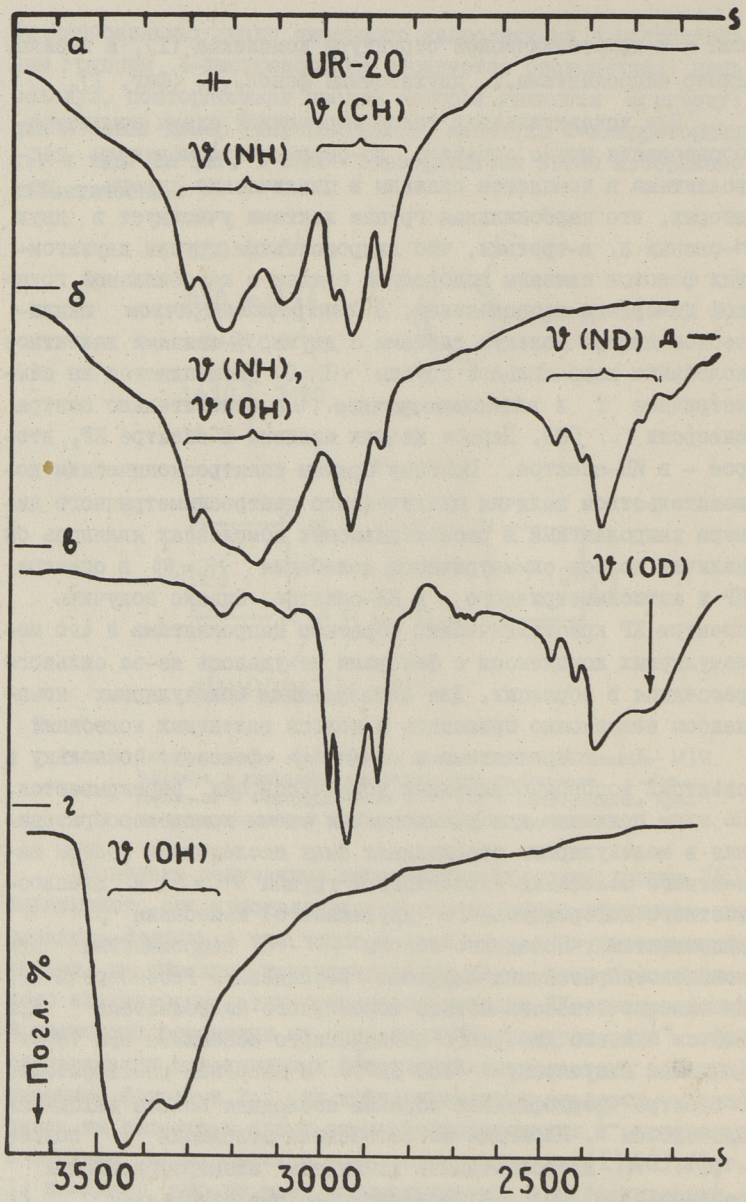


Фиг. 1. Схематическое изображение цепи водородносвязанных молекул в кристалле молекулярного соединения ε-капролактам – 4-хлоррезорцин 2 : 1 (1) и спектральные проявления цепочечной схемы комплексообразования.

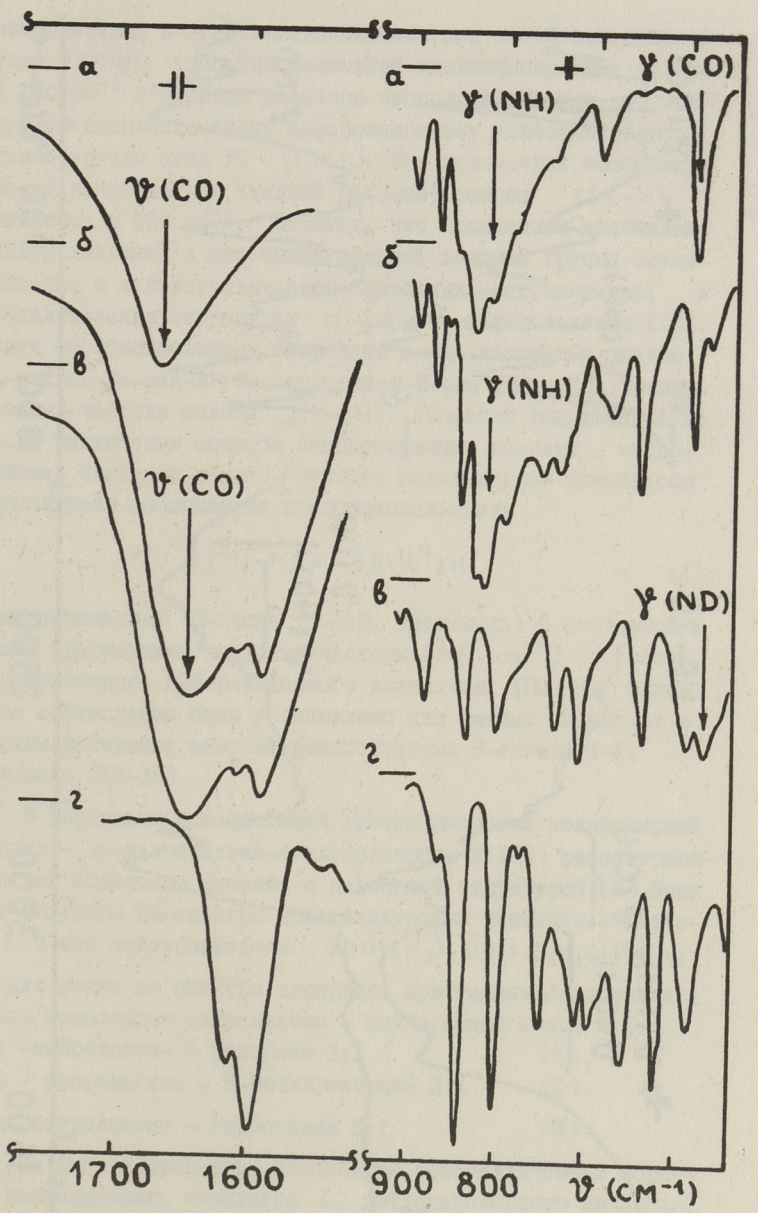
Поскольку полученные кристаллографические данные [5] показывают, что кристаллические молекулярные комплексы капролактам-фенолы, в том числе и комплексы с двухатомными фенолами, не образуют изоструктурного ряда, нами было проведено исследование этих комплексов методом ИК-спектроскопии. В настоящем сообщении на основании ИК-спектров ряда кристаллических молекулярных соединений капролактама с двухатомными фенолами 2:I, их дейтерированных аналогов, и опираясь на известную схему комплексообразования в кристалле комплекса ε-капролактам – 4-хлоррезорцин 2:I(I) [6] (фиг. I) показано, что во всех рассматриваемых кристаллических молекулярных комплексах капролактама с двухатомными фенолами посредством Н-связей образуются такие же цепи молекул,

как и в кристаллической структуре комплекса (I), а именно, димер капролактама... двухатомный фенол.... (фиг. I).

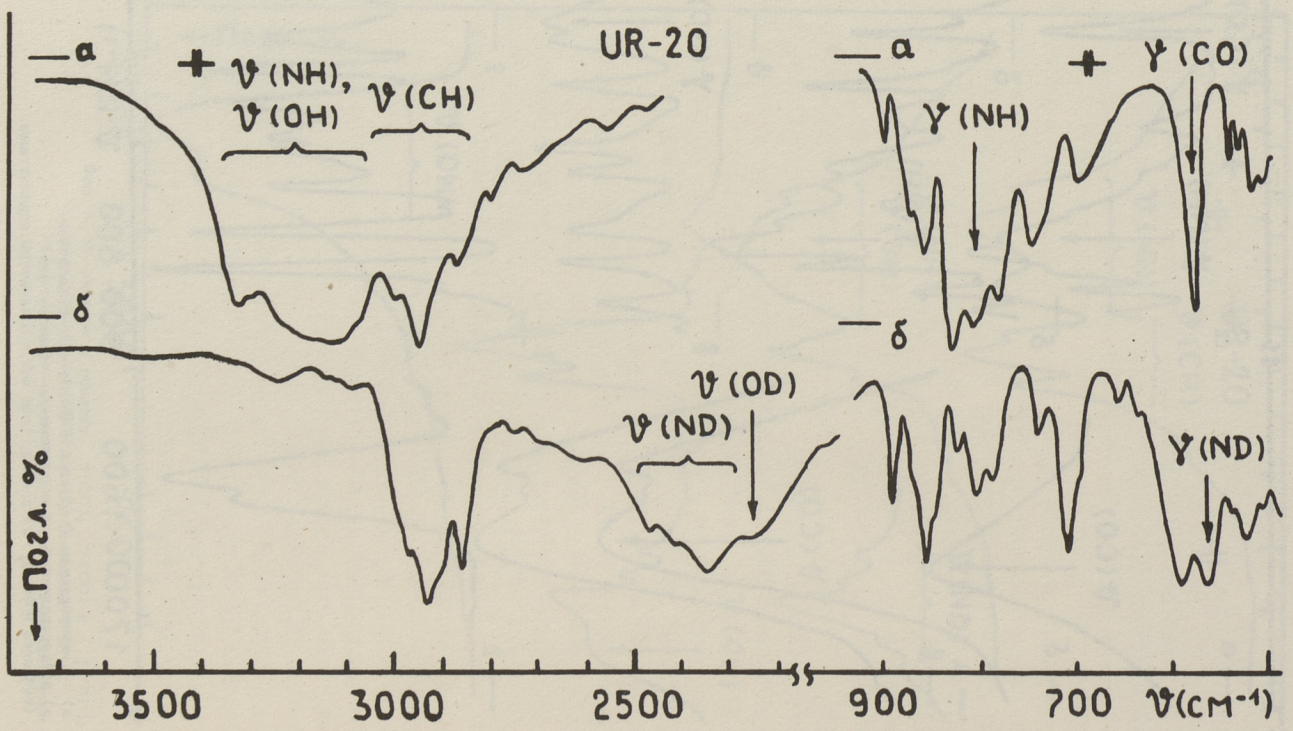
Для доказательства такой цепочечной схемы комплексообразования нужно показать, во-первых, что молекулы капролактама в комплексе связаны в циклические димеры, во-вторых, что карбонильная группа лактама участвует в двух Н-связях и, в-третьих, что гидроксильные группы двухатомных фенолов связаны водородной связью с карбонильной группой димерного капролактама. В центросимметричном циклическом димере молекул лактама с двумя Н-связями валентное колебание карбонильной группы $\nu(C=O)$ расщепляется на симметричное g и антисимметричное (u) относительно центра инверсии (i) [8]. Первое из них активно в спектре КР, второе - в ИК-спектре. Поэтому прямым спектроскопическим доказательством наличия циклического центросимметричного димера капролактама в рассматриваемых комплексах являлось бы наличие полосы симметричного колебания $\nu(C=O)$ в спектре КР и антисимметричного - в ИК-спектре. Однако получить спектры КР кристаллических образцов капролактама и его молекулярных комплексов с фенолами не удалось из-за сильного рассеяния в образцах. Для исследования молекулярных комплексов невозможно применять и полосы валентных колебаний $\nu(N-H)$ капролактама и $\nu(O-H)$ фенолов, поскольку в спектрах водородносвязанных комплексов они перекрываются. По этим причинам для установления схемы комплексообразования в молекулярных соединениях были исследованы полосы валентного колебания карбонильной группы $\nu(C=O)$ и внеплоскостного деформационного (крутильного) колебания $\gamma(N-H)$ капролактама. Поведение полосы $\gamma(N-H)$ капролактама при комплексообразовании подробно исследовано Розенбергом [9]. Им надежно отнесена полоса мономерного капролактама при 520 $см^{-I}$ и его димерного циклического ассоциата при 795$см^{-I}$ (имеющая полуширину $\sim$100 $см^{-I}$) в инертном растворителе. В спектре твердофазного образца последняя полоса находится при 810 $см^{-I}$. Наблюдая за изменением положения полосы $\gamma(N-H)$ капролактама в различных электронодонорных растворителях было установлено, что она сдвигается от 520 до 800 $см^{-I}$, в зависимости от прочности образующейся Н-связи. Наблюдаемые при таком сдвиге Ферми-резонансные



Фиг. 2. ИК-спектры в области ν(OH), ν(CO) и γ(NH): там – 4-хлоррезорцин 2 : 1 (I) (таблетка KBr); цин 2 : 1 (кристаллический слой); г) 4-хлоррезорцин (кристаллический слой).



а) ε-капролактам (таблетка KBr); б) ε-капролак-
в) дейтерированный ε-капролактам - 4-хлоррезор-
(таблетка KBr); д) полоса ν(ND) N-дейтерокапролактама



Фиг. 3. ИК-спектры в области ν(OH) и γ(NH): а) ε-капролактам – резорцин 2 : 1 (II) (таблетка KBr); б) дейтерированный ε-капролактам – резорцин 2 : 1 (кристаллический слой).

взаимодействия с полосами внеплоскостных колебаний амидной группы (CONH) попутно позволили идентифицировать полосу при 580 $см^{-1}$ в спектре раствора капролактама, как соответствующую внеплоскостному деформационному колебанию карбонильной группы амид УI $\gamma(C=O)$. При цепочечной ассоциации молекул капролактама (жидкий расплав) полоса $\gamma(N-H)$ сдвигается к 680 $см^{-1}$. Отметим, что цепочечная ассоциация молекул лактамов с цис-конфигурацией амидной группы осуществляется и в кристаллическом состоянии, как, например, в кристаллических структурах α-хлор-δ-валеролактама [10] и двух модифицированных стероидов с ε-лактамным циклом 4,4-дихлор-2а-аза-А-гомо-копростан-3-она [11, 12]. Таким образом, частота полосы $\gamma(N-H)$ является характерной в смысле различения способа самоассоциации молекул капролактама. Оказалось также, что для молекулярных комплексов капролактама соблюдается пропорциональность

$$\Delta\gamma(N-H)^2 = -6{,}5\cdot 10^4\cdot\Delta H \qquad (I)$$

между энтальпией Н-связи ($-\Delta H$, ккал/моль) и соответствующим приращением квадрата частоты ($\Delta\gamma^2$, $см^{-2}$) полосы внеплоскостного деформационного колебания $\gamma(N-H)$. Ранее такое соотношение было установлено для разных ОН-кислот в широком интервале энергий разнообразных Н-связей 1-12 ккал/моль [13-15].

В настоящем исследовании кристаллический молекулярный комплекс ε-капролактам-4-хлоррезорцин 2:1 (I) рассматривается как модельная система с известной структурой [6]. Нами были получены ИК-спектры кристаллических образцов комплекса I и его дейтероаналога $2DN\overline{(CH_2)_5CO} : C_6H_3Cl(OD)_2$, а также такие же спектры следующих кристаллических молекулярных комплексов капролактам - двухатомный фенол 2:1:

ε-капролактам - резорцин 2:1 (II),

ε-капролактам - 5-метилрезорцин 2:1 (III),

ε-капролактам - гидрохинон 2:1 (IV).

На фиг. 2 приведены ИК-спектры кристаллических образцов капролактама, комплекса I, дейтерированного аналога I и 4-хлоррезорцина в областях полос валентных колебаний $\nu(O-H)$ и $\nu(N-H)$, $\nu(C=O)$ и в области внеплоскостного деформаци-

онного колебания $\gamma(N-H)$. Поскольку в молекулярном комплексе I на одну молекулу фенола приходится две молекулы капролактама, то ИК-спектр этого комплекса представляет из себя спектр капролактама на фоне спектра фенола. Это замечание относится к спектрам и остальных рассматриваемых комплексов II – IV. Обратим прежде всего внимание на область спектра $\gamma(N-H)$ комплекса I. Как и в спектре кристаллического капролактама, ассоциированного в циклические димеры [7], в спектре I также наблюдается широкая полоса (с полушириной ~ 100 $см^{-1}$) при частоте 810 $см^{-1}$. Естественно полагать, что она тоже соответствует колебанию $\gamma(N-H)$ димерного капролактама. Однако следует иметь в виду, что в спектре комплекса в эту область спектра может попасть и полоса $\gamma(O-H)$ водородносвязанных гидроксильных групп фенола. Оценим возможное значение частоты полосы $\gamma(O-H)$ в молекулярном комплексе по соотношению (I). Поскольку энтальпия Н-связи в комплексе капролактам – 4-хлорезорцин не измерялась, примем за значение этой величины среднее значение энтальпии водородной связи фенол-амид – –5,37 ккал/моль [16]. Экспериментальные значения ΔH комплекса I:I оксибензол-капролактам в CCl_4 близки к этой величине: –5,67 [17] и –5,21 ккал/моль [18]. Тогда по соотношению (I) для частоты $\gamma(O-H)$ водородносвязанных гидроксильных групп фенола получается значение 600 $см^{-1}$. В спектре дейтерированного образца I полоса 810 $см^{-1}$ исчезает и появляется полоса при 572 $см^{-1}$. Изотопический сдвиг 800/572 = 1,40 доказывает, что колебание, соответствующее рассматриваемой полосе, относится к колебанию атома водорода. Кроме изотопического сдвига в спектре дейтерированного комплекса I наблюдается небольшое возмущение, характерное для резонансного взаимодействия. Полоса внеплоскостного деформационного колебания $\gamma(C=O)$ (амид VI) группы CONH капролактама, которая в спектре кристаллического капролактама и комплекса I находится при 588 $см^{-1}$, в спектре дейтерированного комплекса I "отталкивается" от появившейся после дейтерирования полосы при 572 $см^{-1}$, при этом происходит перераспределение интенсивности между этими двумя полосами. Поскольку взаимодействовать могут лишь колебания одной молекулы и одинаковой симметрии, то наблюдаемое резонансное взаимодействие показывает, что в дейтерированном I полоса

при 572 см$^{-1}$ относится к внеплоскостному деформационному колебанию γ(N-D) COND группы дейтерированного капролактама, а, следовательно, в спектре I полоса при 810 см$^{-1}$ соответствует колебанию γ(N-H) димерного капролактама.

Полоса ν(C=O) в спектре кристаллического образца капролактама, в котором молекулы двумя Н-связями связаны в циклические димеры [7], находится при 1668 см$^{-1}$. В спектре комплекса I, в котором карбонильная группа капролактама участвует в двух Н-связях [6] (фиг. I), эта полоса сдвигается к 1648 см$^{-1}$. Аналогичный дискретный сдвиг валентного колебания карбонильной группы в ИК-спектрах комплексов карбонилсодержащих соединений с протонодонорными партнерами при переходе от состава комплекса молярного состава I:I к I:2 хорошо исследован при комплексообразовании в растворах. Обзор таких работ можно найти в [19]. В частности, в [19] исследовано комплексообразование в системе N-метилпирролидон-бутанол в гексане. В этой системе ν(C=O) лактама при 1694 см$^{-1}$ в спектре комплекса I:I сдвигается к 1658 см$^{-1}$ в спектре комплекса I:2.

В высокочастотной области ИК-спектра комплекса I наблюдается суммарная полоса, состоящая из полос ν(N-H) водородносвязанной группы CONH капролактама при 3305, 3224 и 3084 см$^{-1}$ (расщепление полосы ν(N-H) имеет Ферми-резонансную природу [20-22]) и широкой полосы ν(O-H) приблизительно при 3160 см$^{-1}$ гидроксильных групп 4-хлоррезорцина, участвующих в Н-связях OH...OC. Такое отнесение частоты последней полосы проведено на основании наблюдаемого изотопического сдвига в спектре дейтерированного образца I. Структура полос ν(N-H) и ν(N-D) легкого и тяжелого лактама различна (спектры а и д на фиг. 2) и полоса ν(O-D) фенола проявляется в виде плеча на низкочастотной стороне полосы ν(N-D) при ~2240 см$^{-1}$. В спектре кристаллического 4-хлоррезорцина в этой области имеются две широкие перекрывающиеся полосы при 3450 и 3323 см$^{-1}$. Данные об интерпретации спектра 4-хлоррезорцина в литературе отсутствуют, не определена и кристаллическая структура этого фенола. В настоящей работе мы также не ставили целью полную интерпретацию ИК-спектра 4-хлоррезорцина. Однако не вызывает сомнений, что указанные две полосы

4-хлоррезорцина соответствуют валентным колебаниям $\nu(O-H)$ водородносвязанных гидроксильных групп. Возможно, что первая (3450 $см^{-1}$) соответствует связанной в внутримолекулярной Н-связи OH...Cl гидроксильной группе, а вторая (3323 $см^{-1}$) - связанной в межмолекулярной Н-связи OH...OH. Для наших целей главным в поведении этих полос при сравнении спектров 4-хлоррезорцина и комплекса I является то обстоятельство, что в спектре 1 полоса $\nu(O-H)$ гидроксильных групп, вовлеченных в Н-связи OH...OC, обнаруживает больший сдвиг в сторону низких частот, чем в спектре самого фенола. Этот больший сдвиг показывает, что гидроксильные группы фенола образовывают более сильную водородную связь с карбонильной группой лактама OH...OC, чем Н-связь OH...OH в кристалле самого фенола. Таким образом, в такой цепи реализуется наиболее выгодная с точки зрения суммарной энергии водородных связей схема комплексообразования: молекулы капролактама сохраняют энергетически выгодную димерную форму ассоциации, а гидроксильные группы 4-хлоррезорцина вовлечены в более прочную Н-связь OH...OC, чем в кристалле чистого фенола (OH...OH).

Рассмотренные спектральные проявления цепочной схемы комплексообразования молекул капролактама и 4-хлоррезорцина в I указаны на фиг. I.

Аналогичные сдвиги полос $\nu(O-H)$ и $\nu(C=O)$, по сравнению со спектрами капролактама и образующих с ним комплексы двухатомных фенолов, наблюдаются и в спектрах кристаллических молекулярных комплексов II - IV. Полоса $\gamma(N-H)$ капролактама в этих спектрах находится при частоте ~ 810 $см^{-1}$, характерной для циклического димера капролактама. Отнесение этой полосы, аналогично системе I, подтверждается ее изотопическим сдвигом в спектрах дейтероаналогов II - IV и наблюдаемым в них резонансным взаимодействием полос $\gamma(N-D)$ и амид VI ($\gamma(C=O)$) COND группы лактама. Частоты рассматриваемых полос в исследованных системах I - IV сведены в таблице I. Для иллюстрации на фиг. 3 приведены спектры молекулярного соединения капролактам - резорцин 2:I и его дейтероаналога (система II). В последнем столбце табл. I, где приводятся частоты $\gamma(N-D)$ дейтерированных комплексов, указаны частоты максимумов обеих полос, претерпевающих

Таблица I

Частоты полос групп, участвующих в водородных связях, в ИК-спектрах кристаллических молекулярных комплексов ε-капролактам – двухатомные фенолы 2:I и их N-,O-дейтероаналогов

Обозначение в тексте	Системы	Частота ($см^{-I}$)				
		ν(O-H) [а]	ν(O-D)	ν(C=O)	γ(N-H)	γ(N-D) [в]
	ε-капролактам			I668	~8I0	
I	ε-капролактам – 4-хлоррезорцин 2:I	3I60 [б] (3450,3323)	2240	I648	~8I0	596, 572 } 580
II	ε-капролактам – резорцин 2:I	3I75 [б] (3275)	2250	I646	~805	595, 564 } 57I
III	ε-капролактам – 5-метилрезорцин 2:I	3230 [б] (3320)	2290	I649	~8I0	597, 565 } 574
IV	ε-капролактам – гидрохинон 2:I	3I75 [б] (3280)	2250	I649	~8I5	600, 576 } 580

Примечания: а) в скобках приведена частота полосы ν(O-H) в спектре чистого фенола – партнера капролактама в молекулярном комплексе;
б) частота рассчитана по изотопическому сдвигу;
в) указаны максимумы обеих полос γ(N-D) и амид VI капролактама, претерпевающих резонансные возмущения (объединены фигурной скобкой) и оцененная по ним невозмущенная частота колебаний γ(N-D).

резонансные возмущения (они объединены фигурной скобкой), и оцененная по ним невозмущенная частота колебания $\gamma(N-D)$. Точность частот наблюдаемых компонентов этих дублетов составляет 5 $см^{-1}$. При оценке частоты невозмущенных колебаний $\gamma(N-D)$ в спектрах дейтероаналогов I – IV считали, что "отталкивание" частот взаимодействующих колебаний симметрично. Величину "отталкивания" оценили как разность частот полосы скелетных колебаний амид VI в спектрах капролактама (588 $см^{-1}$) и дейтероаналогов его молекулярных комплексов I – IV. Ошибка такой оценки частот равна ± 10 $см^{-1}$. Поэтому, в пределах точности такой оценки, частоты $\gamma(N-D)$ в спектрах дейтероаналогов I – IV совпадают между собой. Следует отметить, что поведение полосы $\nu(C=O)$ капролактама в этих комплексах было изучено нами уже ранее на образцах в виде взвеси в вазелиновом масле [23]. Данные настоящей работы позволяют однозначно интерпретировать наблюдаемый дискретный низкочастотный сдвиг этой полосы в спектрах кристаллических молекулярных соединений капролактама с фенолами по сравнению со спектром кристаллического капролактама (1668 $см^{-1}$) как спектральное проявление вовлечения карбонильной группы капролактама в две водородные связи в этих комплексах.

Изложенные результаты ИК-спектроскопического исследования кристаллических молекулярных комплексов ε-капролактам – двухатомные фенолы 2:1 I – IV показывают, что поведение полос, соответствующих колебаниям участвующих в водородных связях групп, в их спектрах аналогично. Эта аналогия приводит к выводу, что в комплексах II – IV молекулы связаны Н-связями по такой же цепочечной схеме, как и в модельном соединении ε-капролактам – 4-хлоррезорцин 2:1 с известной кристаллической структурой [6]. Молекулы капролактама, связанные двумя Н-связями $C=O\cdots HN$, образуют посредством второй Н-связи от карбонильных групп димерного капролактама к гидроксильным группам двухатомных фенолов цепь молекул, объединенных водородными связями: димер ε-капролактама...двухатомный фенол... и т.д. (фиг. 1). Рассмотрение моделей (с учетом геометрических ограничений, наложенных направленностью Н-связей) в сочетании с данными о размерах элементарных яче-

ек [4] позволяет также сделать вывод, что в кристаллах этих молекулярных соединений не происходит замыкания цепи на самого себя.

Краткое описание эксперимента. Реактивы – капролактам и фенолы – очищали многократной перекристаллизацией из растворителей, как и в предыдущих работах этой серии исследований [3]. 4-Хлоррезорцин перекристаллизовывали три раза из бензола и затем сублимировали. Все вещества высушивали над P_2O_5. Молекулярные комплексы получали выкристаллизацией из растворителей при тех же условиях, что и ранее при выращивании монокристаллов [4–6]. Дейтерированные образцы молекулярных комплексов получали в два этапа. Сначала выкристаллизовывали комплексы из раствора в D_2O, полученный кристаллический материал помещался сразу в дейтератор, по конструкции близкий прибору Дина-Старка и описанный в [2I], в котором проводили дальнейшее дейтерирование по методике [2I] до исчезновения полос ν(N-N) и ν(O-H) в ИК-спектрах. ИК-спектры были сняты на спектрометре UR-20 со щелевой программой № 3 при скорости сканирования 64 $см^{-I}$/мин. Спектры недейтерированных комплексов были получены от образцов в виде спрессованных в KBr таблеток, дейтерированных в виде кристаллического слоя между двумя пластинками из KBr (во избежание обратного обмена на воздухе).

Выводы

I. Изучены ИК-спектроскопические проявления цепочечной схемы H-связей (циклический димер капролактама... 4-хлоррезорцин ... и т.д.), которая реализуется в кристалле молекулярного соединения ε-капролактам – 4-хлоррезорцин 2:I, структура которого определена ранее рентгеноструктурным анализом. Основное внимание уделено полосам, соответствующим колебаниям групп, образующих водородные связи – ν(O-H) фенола и ν(C=O) и γ(N-N) лактама. Для отнесения полосы γ(N-H) и оценки частоты полосы ν(O-H) получен ИК-спектр N-, O-дейтероаналога этого молекулярного комплекса.

2. По сдвигу полосы ν(O-H) в спектре комплекса (по сравнению со спектром чистого фенола) проведена качественная оценка энергии водородных связей, показывающая, что цепочечная схема комплексообразования соответствует минимуму суммарной энергии H-связей.

3. По аналогии поведения названных полос в ИК-спектрах кристаллических молекулярных комплексов

ε-капролактам - резорцин 2:I

ε-капролактам - 5-метилрезорцин 2:I

ε-капролактам - гидрохинон 2:I

и их N-,O-дейтероаналогов сделан вывод, что в кристаллической структуре этих комплексов реализуется такая же цепочечная схема комплексообразования посредством водородных связей, какая имеет место в кристаллической структуре модельной системы ε-капролактам - 4-хлоррезорцин 2:I: циклический димер капролактама с двумя H-связями...двухатомный фенол ... и т.д.

Литература

I. Аарна А.Я., Кийслер К.Р., Кристьянсон П.Г., Тихомирова-Бугрова Т.Е., Левин Н.Б., Ардов Д.И. Авторск. свидетельство № I83382.- Бюлл. изобретений, I966, № I3, с. 77.

2. Кийслер К.Р., Вабаоя Ю.Ф., Сиймер К.Ю. Республиканская научная конференция. Фенол-формальдегидные смолы и клеи на их основе. Тезисы докладов. Таллин, I974, с. 23-25.

3. Аарна А., Кристьянсон П. Изв. АН Эст. ССР. Хим. Геол., I967, I6, № 4, с. 300-305.

4. Оя Х.П., Мясникова Р.М. "Ж. структ. химии" I972, I3, № 5, с. 953-956.

5. Оя Х.П., Мясникова Р.М. "Ж. структ. химии", I973, I4, № 6, с. I094-I097.

6. Оя Х.П., Мясникова Р.М., Китайгородский А.И. Кристаллография, I974; I9, вып. 6, с. II70-II78.

7. Оя Х.П., Мясникова Р.М., "Ж. структ. химии", 1974, 15, № 4, с. 679-685.

8. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М., Степанов Б.И. Колебания молекул. М., "Наука", 1972.

9. Розенберг М.Ш., Иогансен А.В. "ЖПС" 1975, 23, № 4, с. 658-662.

10. Romers, C., Rutten, E.W.M., van Driel, C.A.A., Sanders, W.W. Acta Cryst., 1967, 22, №6, p. 893-899.

11. Mootz, D., Berking, B. Acta Cryst., 1970, B26, №9, p. 1362-1372.

12. Altenburg, H., Mootz, D., Berking, B. Acta Cryst., B28, №2, p. 567-574.

13. Иогансен А.В., Розенберг М.Ш. "Опт. и спектр.", 1971, 31, вып. 5. с. 711-718.

14. Султанов Б.Ю., "ЖПС", 1977, 27, вып. 3, с. 553.

15. Rosenberg, M. Sh., Iogansen, A.V., Mashkovsky, A.A., Odinokov, S.E. Spectr. Lett., 1972, 5, №3/4, p. 75-80.

16. Pimentel, G.C., McClellan, A.L. Ann. Rev. Phys Chem., 1971, 22, p. 347-381.

17. Schmulbach, C.D., Hart, D.M. J. Org. Chem., 1964, 29, №10, p. 3122-3124.

18. Gramstad, T., Fuglevik, W.J. Spectrochim. Acta, 1965, 21, №2, p. 343-344.

19. Combelas, P., Garrigou-Lagrange, C., Lascombe, J. Ann. chim., 1970, 5, №5, p. 315-325.

20. Иогансен А.В. "Оптика и спектроскопия" Сборник III, Л., "Наука", 1967, с. 228-234.

21. Иогансен А.В., Розенберг М.Ш. "ЖПС", 1968, 9, вып. 4, с. 1027-1030.

22. Дементьева Л.Д., Иогансен А.В.,

К у р к ч и Г.А. "Опт. и спектр.", 1970, 24, вып. 5, с.868-875.

23. А а р н а А., К р и с т ь я н с о н П., О я Х. Изв. АН Эст. ССР. Хим. Геол., 1970, 19, № 2, с. 121-127.

H. Oja

IR-Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding in Crystalline 2:1 Molecular Complexes of ε-Caprolactam with Dihydric Phenols

Summary

Absorption bands of the stretching vibrations ν(OH) of phenol hydroxyl groups, stretching vibrations ν(CO) and out-of-plane deformation vibrations γ(NH) of ε-caprolactam amide group in the IR-spectra of crystalline 2:1 molecular complexes of ε-caprolactam with dihydric phenols, namely: ε-caprolactam - 4-chlororesorcinol 2:1 (I), ε-caprolactam - resorcinol 2:1 (II), ε-caprolactam-5-methylresorcinol 2:1 (III) and ε-caprolactam - hydroquinone 2:1 (IV) have been studied. According to the previous X-ray analysis of I, molecules in this molecular complex are linked by H-bonds to form a chain in which the cyclic dimer of lactam is linked through H-bond CO...HO to the following molecule of dihydric phenol etc. The results of IR-analysis of I to IV as well as of analogous N- and O-deuterated complexes show that molecules in II to IV are linked through H-bonds according to the same pattern of forming chains as has been observed in I.

Содержание

I. Ряямет Э.Б., Высоцкий С.Л., Сепп Х.Р. Самоприклеивающиеся материалы на базе фенолокаучуковых композиций. Обзор. 3

2. Кристьянсон П.Г., Арро З.В., Суурпере А.О. Реакция амидометилирования. Сообщение IX. Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии кислоты. . . 7

3. Оя Х.П., Липпмаа Х.В., Кристьянсон П.Г., Пехк Т.И. Реакция амидометилирования. Сообщение X. Спектроскопическое исследование структуры N,N',N''-[(I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама. I9

4. Сиймер К.Ю., Кристьянсон П.Г. Реакция амидометилирования. Сообщение XI. Исследование реакции резорцина с N-оксиметилакриламидом. . 29

5. Алтосаар Х.Я., Кристьянсон П.Г., Сиймер К.Ю. Реакция амидометилирования. Сообщение XII. Исследование реакции фениламина с 2-пирролидоном и формальдегидом. 4I

6. Липпмаа Х.В., Кристьянсон П.Г., Пехк Т.И. Исследование структуры фенолформальдегидных смол спектроскопическими методами. Сообщение УI. Гелевая хроматография поликонденсатов 5-метилрезорцина. 49

7. Раудсепп Х.Э., Капс Т.К., Кристьянсон П.Г. Количественное определение оксибензола и резорцинов в продуктах поликонденсации методом тонкослойной хроматографии. 6I

8. Яэтма Р.Э., Капс Т.К. О состоянии формальдегида в его безводных оксибензольных растворах. 67

9. Старкопф Ю.-А.А. О скорости отверждения резорцинформальдегидных смол. 77

I0. Капс Т.К., Кумари Т.А., Здон В.А., Долгий Э.М. О сжимаемости минераловатных изделий 85

II. Сюльд Т.Ф., Кийслер К.Р., Искра Е.В. О стабильности и структурировании олигомеров дивинилацетилена. 93

12. Оя Х.П. Исследование водородных связей в кристаллических молекулярных комплексах ε-капролактам - двухатомные фенолы 2:1 методом ИК-спектроскопии. 101

Teaduste Akadeemia Raamatukogu IV

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 459

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ КЛЕЕВ
Сборник статей П

Редактор Ю. Саар. Техн. ред. Л. Лоопер

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 30 авг. 1978 г.

Подписано к печати 22 дек. 1978 г. Бумага 60x90/16
Печ. л. 7,5+0,5 прилож. Уч.-изд. л. 6,2
Тираж 300. МВ-10346
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. 1013

Ц е н а 95 коп.

© Таллин, ТПИ, 1978

Цена 95 коп.