

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

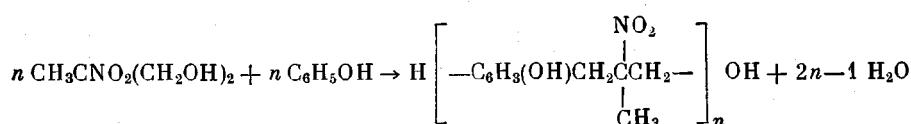
№ 10

УДК 541.64:678.632

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
2-МЕТИЛ-2-НИТРО-1,3-ПРОПАНДИОЛА С ФЕНОЛОМ*В. И. Бурмистров, Э. В. Чиркунов*

Фенолоальдегидные смолы являются одним из распространенных типов полимеров. Они широко используются в производстве пресспорошков, пенопластов, в качестве связующих для пластмасс, для изготовления лаков и покрытий. К недостаткам фенолоальдегидных смол и пенопластов на их основе относятся хрупкость, недостаточная механическая прочность и малая устойчивость к химическим реагентам. Поэтому было разработано несколько методов улучшения физико-химических свойств таких смол [1, 2]. Одним из перспективных методов получения фенолоальдегидных смол с необходимыми свойствами является совместная поликонденсация фенола и формальдегида с другими химическими реагентами, содержащими подвижные водородные атомы. Видоизменением этого метода является поликонденсация фенола с оксиметилпроизводными третьего компонента. Таким путем был осуществлен синтез фосфорсодержащих фенолформальдегидных смол при поликонденсации бис-(оксиметилен)фосфиновой кислоты [3] или окси три-(оксиметил)фосфина с фенолами [4] и фенолацетонформальдегидной смолы взаимодействием метилольного производного ацетона с фенолом [5].

В настоящей работе изучен синтез оксифенилен- β -нитропропиленовых (фенолформальдегидон и тропарафиновых) смол взаимодействием 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола (МНПД) с фенолом:



Как известно, в нитродиолах, полученных конденсацией первичных нитропарафинов с формальдегидом, метилольные группы под влиянием нитрогруппы обладают высокой реакционной способностью и они способны вступать в реакцию Манниха с первичными и вторичными аминами [6]. Нами впервые показано, что МНПД может реагировать с фенолом с образованием полимерных продуктов.

Без катализатора реакция поликонденсации МНПД с фенолом идет с трудом (табл. 1) и смола не образуется даже после 18-часового нагревания реагентов при 105°. Полимерный продукт получается с 10%-ным выходом при нагревании реагентов при 120°. Элементарный анализ смолы показывает, что он соответствует продукту эквимолярной поликонденсации нитродиола с фенолом, для которого теоретическое содержание элементов составляет (в вес. %): С 62,2; Н 5,7; N 7,25. Дальнейшее повышение температуры реакции до 160° приводит к увеличению выхода полимера и после 8-часового нагревания выход смолы достигает 82%.

Таблица 1

Поликонденсация МНПД с фенолом

| Мольное соотношение фенол : нитродиол | Температура реакции, °C | Время реакции, часы | Выход полимера, % | Свойства полимера | | | | Анализ полимера, % | | | |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------------------|-----------------|--------------------|------|-----|-----|
| | | | | мол. вес | уд. вязкость | температура разложения, °C | т. размлгч., °C | т. пл., °C | C | H | N |
| 0,13:0,1 | 105 | 18 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 0,13:0,1 | 120 | 8 | 10 | 1200—1250 | 0,005 | 16 | 24—29 | 29—30 | 62,3 | 6,0 | 7,0 |
| 0,13:0,1 | 140 | 8 | 72 | 2250—2300 | 0,0064 | 41—42 | 45—55 | 58—59 | 63,0 | 6,1 | 6,6 |
| 0,13:0,1 | 160 | 2 | 35 | 2750—2850 | 0,0104 | 45—46 | 49—66 | 67—68 | 62,8 | 6,3 | 6,6 |
| 0,13:0,1 | 160 | 4 | 45 | 2900—3000 | 0,0216 | 45—46 | 48—64 | 65—66 | 63,4 | 6,3 | 6,6 |
| 0,13:0,1 | 160 | 8 | 82 | 3050—3100 | 0,0222 | 49 | 50—62 | 68—70 | 62,8 | 6,3 | 6,9 |
| 0,2:0,1 | 160 | 8 | 88 | 2200—2300 | 0,0062 | 40—41 | 45—56 | 57—58 | 63,7 | 6,4 | 6,4 |
| 0,4:0,1 | 160 | 8 | 94 | 1850—1930 | 0,0055 | 37—38 | 50—60 | 64—65 | 63,8 | 6,4 | 6,5 |

Таблица 2

Поликонденсация МНПД с фенолом в присутствии кислых катализаторов

| Мольное соотношение фенол : нитродиол | Катализатор | Количество катализатора, моли | Температура реакции, °C | Время реакции, часы | Выход полимера, % | Свойства полимера | | | | Анализ полимера | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|--------------|-----------------|------------|-----------------|-----|---|
| | | | | | | мол. вес | уд. вязкость | т. размлгч., °C | т. пл., °C | C | H | N |
| 0,13:0,1 | 50%-ная H_2SO_4 | 0,1 | 105 | 18 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 0,13:0,1 | 37%-ная HCl | 0,1 | 105 | 18 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 0,13:0,1 | TCK 0,01 | 105 | 18 | 52 | 2350—2400 | 0,0097 | 70—80 | 96—97 | 67,4 | 7,1 | 1,6 | |
| 0,13:0,1 | TCK 0,02 | 105 | 18 | 70 | 2150—2250 | 0,0071 | 70—82 | 85—86 | 64,2 | 6,7 | 3,3 | |
| 0,13:0,1* | TCK 0,05 | 105 | 18 | 48 | 2100—2150 | 0,0068 | 75—80 | 83—87 | 66,6 | 6,7 | 1,8 | |
| 0,3:0,1 | TCK 0,02 | 105 | 18 | 72 | 2100—2200 | 0,0069 | 70—80 | 84—85 | 53,8 | 6,7 | 3,2 | |
| 0,13:0,1 | TCK 0,01 | 120 | 8 | 39 | 2450—2500 | 0,0099 | 75—82 | 87—88 | 64,2 | 7,1 | 2,1 | |
| 0,13:0,1 | TCK 0,01 | 140 | 4 | 63 | 2060—2100 | 0,0064 | 53—79 | 83—84 | 64,7 | 6,8 | 3,1 | |
| 0,13:0,1 | TCK 0,01 | 140 | 8 | 77 | 2750—2800 | 0,0178 | 60—75 | 88—89 | 63,7 | 7,2 | 1,8 | |
| 0,13:0,1 | AlCl_3 0,005 | 105 | 18 | 67 | 2300—2350 | 0,0094 | 70—80 | 82—83 | 64,7 | 6,6 | 1,4 | |
| 0,13:0,1* | AlCl_3 0,02 | 105 | 18 | 82 | 4250—4300 | — | 80—84 | 84—85 | 65,4 | 6,5 | 2,1 | |
| 0,1:0,1 | ZnCl_2 0,01 | 105 | 18 | 77 | 2350—2400 | 0,0097 | 49—61 | 65—67 | 64,2 | 6,5 | 2,2 | |
| 0,13:0,1 | ZnCl_2 0,01 | 105 | 18 | 78 | 2400—2500 | 0,0101 | 48—61 | 67—68 | 64,9 | 6,9 | 2,2 | |
| 0,3:0,1 | ZnCl_2 0,01 | 105 | 18 | 81 | 2250—2350 | 0,0076 | 48—60 | 64—65 | 63,7 | 6,4 | 2,3 | |

* Опыты проводили в 50 мл толуола.

Увеличение мольного соотношения фенол : нитродиол с эквимолярного до 4:1 способствует увеличению выхода полимера до 94%, но при этом отмечается одновременное уменьшение молекулярного веса смолы с 3000 до 1900.

При синтезе фенолформальдегидных смол и их аналогов для ускорения процесса поликонденсации широко применяются кислые катализаторы. Добавка к смеси МНПД и фенола серной кислоты различных концентраций (от 2 до 50%) в количестве от 2 до 100 мол.% в расчете на нитродиол не оказывается заметно на ходе реакции и в этом случае не удается получить полимер при нагревании реакционной смеси в течение 18 час. при 105°. Повышение температуры процесса до 140° приводит к разложению исходных продуктов. Аналогичный эффект наблюдается и при добавке к реагентам концентрированной (37%-ной) соляной кис-

лоты в количествах от 5 до 100 мол. %, несмотря на изменение мольного соотношения фенол : нитродиол от 1 : 1 до 3 : 1.

Нами найдено, что процесс поликонденсации МНПД с фенолом ускоряется в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (ТСК). В результате нагревания реагентов при 105° в течение 18 час. в присутствии 10 мол. % (в расчете на исходный нитродиол) ТСК получается полимер с 52 %-ным выходом (табл. 2). Уменьшение количества ТСК до 2,5% приводит к прекращению реакции поликонденсации в тех же условиях; увеличение количества катализатора до 20% способствует повышению выхода смолы до 70%. Проведение реакции в растворе в толуоле и увеличение мольного соотношения фенол : МНПД не дают заметных преимуществ. Повышение температуры и увеличение продолжительности процесса положительно сказываются на выходе полимера. При этом отмечается малое влияние условий процесса на молекулярные веса получаемых смол.

Результаты элементарного анализа показывают низкое содержание азота в полимерах, полученных в присутствии кислого катализатора. Содержание азота в таких полимерах в 2,5—4 раза ниже, чем это необходимо для продуктов эквимолярной поликонденсации МНПД с фенолом. Это свидетельствует о том, что в присутствии ТСК происходит преимущественно реакция поликонденсации фенола с формальдегидом, образующимся в результате распада МНПД в условиях реакции.

Тростянская с сотр. [4] в качестве катализатора реакции поликонденсации окиси три-(оксиметил)фосфина с фенолом использовали комплекс фенола с фтористым бором. Нами также была изучена возможность применения кислот Льюиса в качестве катализаторов реакции поликонденсации МНПД с фенолом. Было установлено, что поликонденсация нитродиола с фенолом весьма эффективно катализируется добавкой хлористого алюминия и в этом случае процесс хорошо протекает в растворе в толуоле. Данные табл. 2 показывают, что поликонденсация хорошо протекает и в присутствии безводного хлористого цинка. Однако эфират фтористого бора не проявляет каталитических свойств в этой реакции. До 100° реакция поликонденсации МНПД с фенолом в присутствии 0,5—1 мол. % эфирата не протекает даже после 22-часового нагревания; увеличение количества добавки до 2—5% приводит к разложению исходных реагентов. Разложение особенно интенсивно наблюдается при повышении температуры процесса до 120—140°. Элементарный анализ смол (табл. 2) показал низкое содержание азота в получаемых в присутствии аprotонных кислот полимерах; по своим свойствам они соответствуют полимерам, синтезированным в присутствии ТСК.

Реакция фенола с формальдегидом ускоряется в присутствии основных катализаторов [2]. Нами было исследовано влияние добавок органических и неорганических оснований на поликонденсацию МНПД с фенолом. Сравнение данных табл. 3 и 1 показывает, что добавка оснований способствует реакции поликонденсации. Так, прибавление к реагентам триэтиламина или пиридина позволяет получать полимерные продукты с 62—100 %-ным выходом, в то время как без катализатора в тех же условиях реакция практически не идет. Использование вторичных аминов в качестве катализаторов приводит к получению полимеров с повышенным содержанием азота, что свидетельствует о возможности взаимодействия метилольных групп в полученных смолах с такими аминами по реакции Манниха [5].

Весьма эффективными катализаторами реакции поликонденсации МНПД с фенолом являются неорганические основания — карбонат калия, едкое кали и едкий натр; выход смол в этих случаях достигает 95—100%. Проведение процесса в растворе в абсолютном этаноле приводит к понижению выхода смол и уменьшению их молекулярного веса. Менее активными катализаторами, чем неорганические основания, оказались метилат, изопропилат и фенолят натрия. Анализ данных табл. 3 показывает,

Таблица 3

Поликонденсация МНПД с фенолом в присутствии оснований
(105°, продолжительность реакции 18 час.)

| Мольное соотношение фенол : нитродиол | Катализаторы | Количество катализатора, моли | Выход полимера, % | Свойства полимера | | | | Анализ полимера, % | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|--------------|-----------------|------------|--------------------|------|------|
| | | | | мол. вес | уд. вязкость | т. размягч., °C | т. пл., °C | C | H | N |
| 0,13:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 0,1 | 100 | 2800—2900 | 0,0212 | 54—76 | 89—90 | 63,1 | 6,1 | 7,3 |
| 0,3:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 0,0025 | 71 | 2300—2350 | 0,0058 | 75—85 | 87—88 | 63,2 | 6,2 | 4,7 |
| 0,3:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 0,005 | 74 | 2300—2400 | 0,0062 | 77—88 | 91—92 | 62,8 | 6,1 | 4,7 |
| 0,3:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 0,01 | 91 | 2350—2370 | 0,0065 | 69—79 | 87—89 | 62,4 | 6,1 | 4,6 |
| 0,3:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 0,05 | 91 | 2340—2390 | 0,0069 | 103—109 | 112—113 | 62,7 | 6,1 | 4,5 |
| 0,1:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 0,1 | 97 | 2300—2350 | 0,0078 | 65—78 | 86—87 | 63,4 | 6,7 | 6,8 |
| 0,1:0,1 | C_6H_5N | 0,1 | 62 | 2100—2150 | 0,0061 | 75—83 | 88—89 | 62,4 | 6,0 | 7,0 |
| 0,3:0,1 | $(C_2H_5)_2NH$ | 0,1 | 70 | 2650—2700 | 0,0097 | 89—95 | 97—98 | 62,7 | 6,2 | 7,45 |
| 0,1:0,1 | $(C_2H_5)_2NH$ | 0,1 | 88 | 2700—2750 | 0,0101 | 87—98 | 99—101 | 62,9 | 6,2 | 7,4 |
| 0,3:0,1 | $C_6H_{10}NH$ | 0,1 | 42 | 1900—1950 | 0,0055 | 65—74 | 78—79 | 62,3 | 7,1 | 7,4 |
| 0,13:0,1* | $C_6H_{10}NH$ | 0,1 | 53 | 1950—2000 | 0,0056 | 55—76 | 79—81 | 62,0 | 7,2 | 7,3 |
| 0,13:0,1 | K_2CO_3 | 0,1 | 97 | 2250—2300 | 0,0068 | 68—78 | 85—86 | 62,7 | 6,2 | 6,8 |
| 0,13:0,1 | 10%-ное KOH | 0,05 | 99 | 2450—2500 | 0,0094 | 86—97 | 113—114 | 62,7 | 6,3 | 6,2 |
| 0,13:0,1 | 20%-ное KOH | 0,05 | 100 | 2550—2600 | 0,0178 | 87—98 | 114—115 | 62,2 | 6,1 | 6,7 |
| 0,3:0,1 | 20%-ное KOH | 0,1 | 100 | 2500—2600 | 0,0163 | 75—85 | 95—96 | 64,5 | 6,3 | 5,8 |
| 0,13:0,1 | 2%-ный NaOH | 0,025 | 94 | 2450—2500 | 0,0102 | 75—85 | 93—94 | 63,7 | 6,6 | 6,2 |
| 0,13:0,1 | 20%-ный NaOH | 0,05 | 100 | 2550—2600 | 0,0113 | 89—90 | 114—115 | 63,5 | 6,5 | 6,8 |
| 0,1:0,1 | 40%-ный NaOH | 0,1 | 100 | 2510—2570 | 0,01 | 77—88 | 112—114 | 63,3 | 6,25 | 6,8 |
| 0,13:0,1 | CH_3ONa | 0,001 | — | | | | | | | |
| 0,1:0,1 | CH_3ONa | 0,01 | 65 | 2660—2700 | 0,0112 | 77—87 | 94—95 | 62,7 | 6,1 | 6,8 |
| 0,1:0,1 | CH_3ONa | 0,02 | 70 | 2600—2650 | 0,0113 | 57—82 | 94—96 | 62,5 | 5,9 | 6,95 |
| 0,1:0,1 | изо- C_6H_7ONa | 0,01 | 72 | 2600 | 0,0108 | 70—80 | 86—87 | 62,5 | 5,9 | 6,7 |
| 0,13:0,1 | изо- C_6H_7ONa | 0,1 | 85 | 2800 | 0,0176 | 56—87 | 95—96 | 62,3 | 5,8 | 7,1 |
| 0,13:0,1 | C_6H_5ONa | 0,01 | 80 | 2450—2500 | 0,0224 | 75—85 | 90—91 | 63,2 | 6,2 | 5,8 |
| 0,13:0,1 | $n-CH_3C_6H_4ONa$ | 0,01 | 79 | 2400—2450 | 0,0218 | 70—82 | 87—88 | 62,4 | 6,1 | 5,9 |

* Опыт проводили при 95°.

что на выход и свойства полимеров значительное влияние оказывает не только природа катализатора, но и его количество.

На рис. 1, а приведен ИК-спектр смолы, полученной при поликонденсации МНПД с фенолом в присутствии ТСК, а на рис. 1, б — аналогичный спектр полимерного продукта, синтезированного в присутствии триэтиламина. Спектры продуктов поликонденсации сходны с ИК-спектрами простых фенолформальдегидных смол [7], но дополняются полосами поглощения с частотами 1380 и 1550 см^{-1} , характеризующими наличие

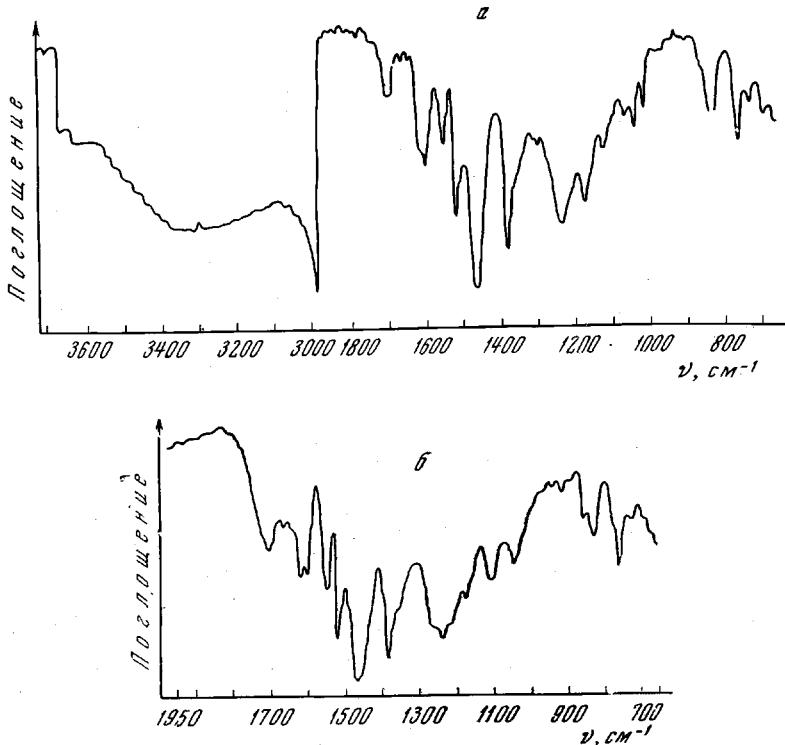


Рис. 1. ИК-спектр продукта поликонденсации МНПД с фенолом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (а) и триэтиламина (б)

нитрогруппы. Наличие полос с частотой 760 см^{-1} указывает на орто-замещение, а частоты 820—840 и 1520 см^{-1} — на пара-замещение в ароматическом кольце.

С целью отработки оптимального режима синтеза нитрозамещенных полимеров было изучено влияние условий проведения реакции: температуры, продолжительности процесса, соотношения реагентов и типа растворителя на выход и качество получаемых смол при поликонденсации МНПД с фенолом. Как было показано выше, наиболее успешно реакция поликонденсации МНПД с фенолом протекает в присутствии оснований. Поэтому влияние различных условий на ход реакции изучено в присутствии таких катализаторов.

Температура является одним из важнейших параметров процесса поликонденсации, оказывающим большое влияние на выход полимера. Данные табл. 4 показывают, что в присутствии триэтиламина реакция МНПД с фенолом при 60° протекает медленно и выход полимера после 18-часового нагревания составляет лишь 38 %. Повышение температуры процесса до 80° приводит к увеличению выхода смолы до 93 %, а при 105° полимер получается с количественным выходом. При этом температура не влияет заметно на молекулярный вес и элементарный состав полимера. Аналогичная зависимость наблюдается при проведении процесса

Таблица 4

Влияние температуры на поликонденсацию МНПД с фенолом
 (Мольное соотношение фенол : нитродиол : катализатор = 0,13 : 0,1 : 0,1,
 продолжительность реакции 18 час.)

| Опыт, № | Катализатор | Температура реакции, °C | Выход полимера, % | Свойства полимера | | | | Анализ полимера, % | | |
|---------|---|-------------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------|------------|--------------------|------|------|
| | | | | мол. вес | уд. вязкость | т. размлч., °C | т. пл., °C | C | H | N |
| 1 | (C ₂ H ₅) ₃ N | 60 | 38 | 2600 | 0,016 | 45,1--67,1 | 73,1--74,1 | 62,4 | 5,9 | 7,35 |
| 2 | | 80 | 93 | 2700 | 0,0168 | 60,1--79 | 87,5--88,1 | 62,6 | 6,1 | 7,35 |
| 3 | | 95 | 95 | 2750 | 0,0187 | 52,5--74 | 87,1--89 | 62,6 | 6,1 | 7,3 |
| 4 | | 105 | 100 | 2900 | 0,0212 | 54--76 | 89--90 | 63,1 | 6,7 | 7,3 |
| 5 | 20%-ный водный раствор | 40 | 10 | 1900 | 0,0104 | 65--85 | 88--89 | 62,2 | 5,9 | 7,2 |
| 6 | | 60 | 45 | 2700 | 0,0161 | 48--68 | 75--76 | 62,2 | 5,9 | 7,25 |
| 7 | | 80 | 100 | 2650 | 0,0176 | 80--110 | 116--117 | 63,8 | 6,45 | 6,4 |
| 8 | KOH | 105 | 100 | 2600 | 0,0144 | 76--87 | 113--115 | 62,4 | 6,2 | 7,15 |

поликонденсации МНПД с фенолом в присутствии едкого калия, взятого в виде 20%-ного водного раствора. Понижение температуры при применении этого катализатора до 40° приводит не только к значительному уменьшению выхода полимерного продукта, но и синтезу низкомолекулярной смолы. Таким образом, оптимальная область температур при поликонденсации МНПД с фенолом в присутствии основных катализаторов лежит в пределах 80—105°. Дальнейшее повышение температуры выше 120° приводит к деструкции исходного нитродиола и образующегося полимера в присутствии оснований.

Таблица 5

Влияние продолжительности процесса на поликонденсацию МНПД с фенолом
 (105°, мольное соотношение фенол : нитродиол : катализатор = 0,13 : 0,1 : 0,1)

| Катализатор | Время реакции, часы | Выход полимера, % | Свойства полимера | | | | Анализ полимера, % | | |
|---|---------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------|------------|--------------------|------|------|
| | | | мол. вес | уд. вязкость | т. размлч., °C | т. пл., °C | C | H | N |
| (C ₂ H ₅) ₃ N | 6 | 84 | 2100 | 0,0121 | 46--68 | 73,5--74,5 | 62,8 | 6,1 | 7,15 |
| | 8 | 88 | 2700 | 0,0176 | 47--72 | 72,5--73,5 | 61,7 | 6,2 | 7,05 |
| | 10 | 93 | 3500 | 0,0244 | 57--77 | 89--90 | 63,2 | 6,1 | 7,45 |
| | 15 | 99 | 3200 | 0,0236 | 52--72 | 88--89 | 63,4 | 6,25 | 7,0 |
| | 18 | 100 | 2900 | 0,0212 | 54--76 | 89--90 | 63,1 | 6,1 | 7,3 |
| 20%-ное KOH | 6 | 100 | 4800 | -- | 83--95 | 95--96,5 | 62,3 | 5,95 | 7,2 |
| | 8 | 100 | 3850 | -- | 77--87 | 92--94 | 62,4 | 6,0 | 7,1 |
| | 10 | 100 | 3300 | -- | 52--83 | 83,5--88 | 62,2 | 5,85 | 7,25 |
| | 15 | 100 | 2900 | 0,0208 | 68--87 | 93--94 | 62,3 | 5,8 | 7,2 |
| | 18 | 100 | 2600 | 0,0184 | 76--87 | 113--115 | 62,4 | 5,9 | 7,15 |

Выход и свойства нитрозамещенных полимеров зависят также от продолжительности процесса; этот фактор находится во взаимосвязи с температурой процесса, природой и количеством катализатора и мольным соотношением реагентов.

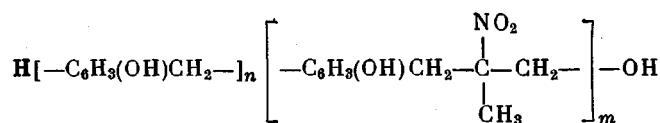
Исследование влияния продолжительности реакции на процесс поликонденсации МНПД с фенолом (табл. 5) показывает, что увеличение продолжительности процесса до определенного значения при прочих равных условиях приводит к возрастанию выхода смолы.

Эта закономерность отмечается при проведении процесса как в присутствии триэтиламина, так и в присутствии едкого кали. В случае аминного катализатора оптимальным временем реакции при 105° можно считать 15 час., а в присутствии едкого кали оно уменьшается до 6 час.

При этом наблюдается определенная зависимость молекулярного веса полимера от продолжительности реакции. В присутствии триэтиламина увеличение продолжительности процесса в пределах 6—10 час. приводит сначала к увеличению молекулярного веса полимера, а затем наблюдается его уменьшение.

Еще большая зависимость молекулярного веса полимера от продолжительности процесса отмечается в случае использования щелочного катализатора. После 6-часового нагревания реагентов при 105° получается смола с молекулярным весом 4800, а через 18 час. молекулярный вес продукта понижается до 2600.

Как известно, выход и свойства фенольформальдегидных смол в значительной мере зависят от мольного соотношения фенола и формальдегида [2]. Из данных табл. 6 видно, что при поликонденсации МНПД с 4—10-кратным мольным избытком фенола в присутствии триэтиламина при 105° и продолжительности реакции 18 час. получаются смолы с количественным выходом и молекулярным весом 1900—2100. При этом отмечается заниженное содержание (более чем в 2 раза) азота по сравнению с тем, какое должен содержать продукт эквимолярной поликонденсации МНПД с фенолом. Это свидетельствует о наличии процесса деструкции исходного нитродиола в условиях реакции с последующей конденсацией выделяющегося формальдегида с фенолом и образованием смол типа



Так, смолы с содержанием азота 3,1—3,2% и молекулярным весом 1850—1900 имеют значения $n = 10$ и $m = 4$.

Дальнейшее уменьшение избытка фенола способствует повышению молекулярного веса полимера и при эквимолекулярном соотношении реагентов он достигает 3600. Проведение процесса с 3-кратным избытком нитродиола приводит к синтезу двух продуктов: растворимой смолы с 66%-ным выходом и твердой нерастворимой в органических растворителях и не плавящейся без разложения смолы с 33%-ным выходом. Свойства твердой смолы показывают, что в данном случае получается полимер трехмерного строения. Об этом свидетельствует и повышенное содержание азота в полученном продукте. Если реакцию МНПД проводить с 3—6-кратным избытком фенола в присутствии неорганических оснований (KOH , K_2CO_3), то также получаются полимеры с пониженным содержанием азота; но в этих случаях отмечается более слабое влияние избытка фенола на молекулярный вес получающихся смол. МНПД и фенол являются твердыми веществами при комнатной температуре. Поэтому с целью упрощения процесса синтеза смол на основе этих реагентов было интересно изучить возможность проведения поликонденсации в среде растворителей. В табл. 7 приведены данные полученные при исследовании влияния природы и количества растворителей на выход и свойства смол. Сравнение результатов показывает, что проведение процесса поликонденсации МНПД с фенолом в присутствии триэтиламина в среде ароматических углеводородов приводит к некоторому уменьшению выхода и молекулярного веса полимерного продукта. Замена толуола на диоксан приводит к дальнейшему снижению выхода полимера. Аналогичное явление отмечается и при проведении реакции в присутствии твердого едкого кали или его 20%-ного водного раствора. Так, выход смолы при

Таблица 6

**Влияние мольного соотношения реагентов на поликонденсацию
МНПД с фенолом**
(Продолжительность реакции 18 час., количество катализатора 0,1 моля)

| Опыт, № | Мольное соотношение фенол : нитродиол | Катализатор | Температура реакции, °C | Выход полимера, % | Свойства полимера | | | | Анализ полимера, % | | | |
|---------|---------------------------------------|---------------|-------------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------------------|---------------|--------------------|------|-----|------|
| | | | | | мол. вес | уд. вязкость | температура нитрования, °C | т. плавл., °C | C | H | N | |
| 1 | 1:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 100 | 2100 | 0,0121 | 29—30 | -- | — | 63,2 | 6,1 | 2,9 |
| 2 | 0,6:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 100 | 1900 | 0,0097 | 33 | -- | — | 63,4 | 6 | 3,1 |
| 3 | 0,5:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 100 | 1850 | 0,0063 | 33 | -- | — | 63,3 | 6,3 | 3,2 |
| 4 | 0,4:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 100 | 1880 | 0,0068 | 34 | -- | — | 62,7 | 6,1 | 4,5 |
| 5 | 0,3:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 97 | 2300 | 0,0078 | 39 | 65—78 | 86—87 | 53,4 | 6,7 | 6,8 |
| 6 | 0,2:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 98 | 2500 | 0,0114 | 39 | 59—79 | 85—87 | 62,2 | 6,5 | 6,8 |
| 7 | 0,13:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 100 | 2950 | 0,0212 | 40 | 54—76 | 89—90 | 63,1 | 6,1 | 7,3 |
| 8 | 0,1:0,1 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 100 | 3600 | 0,027 | — | 57—59 | 90—91 | 62,9 | 6 | 7,35 |
| 9 | 0,1:0,3 | $(C_2H_5)_3N$ | 105 | 63 | 2250 | 0,0072 | — | 93—114 | 115—117 | 59,8 | 6,6 | 7,85 |
| | | | | | | | | >420 | — | 51,7 | 6,2 | 8,9 |
| | | | | | | | | (с разл.) | | | | |
| 10 | 0,3:0,1 | 20%-ное KOH | 105 | 100 | 2550 | 0,0163 | — | 75—85 | 95—96 | 64,5 | 6,3 | 5,8 |
| 11 | 0,2:0,1 | 20%-ное KOH | 105 | 100 | 2560 | 0,0147 | — | 55—87 | 97—98 | 62,8 | 6,1 | 6,95 |
| 12 | 0,13:0,1 | 20%-ное KOH | 105 | 100 | 2600 | 0,0184 | — | 76—87 | 113—115 | 62,4 | 5,9 | 7,15 |
| 13 | 0,1:0,1 | 20%-ное KOH | 105 | 100 | 2550 | 0,0178 | — | 52—85 | 96—98 | 62,9 | 6,2 | 7,1 |
| 14 | 0,6:0,1 | K_2CO_3 | 95 | 96 | 1700 | 0,0054 | 28 | 65—81 | 85—86 | 52,7 | 6,3 | 3,5 |
| 15 | 0,4:0,1 | K_2CO_3 | 95 | 95 | 2300 | 0,0057 | — | 65—80 | 89—90 | 52,5 | 6,4 | 5,7 |
| 16 | 0,13:0,1 | K_2CO_3 | 95 | 97 | 2250 | 0,0058 | — | 68—78 | 85—86 | 52,7 | 6,2 | 6,8 |

Таблица 7

Влияние природы растворителя на поликонденсацию МНПД с фенолом
(Продолжительность реакции 18 час., мольное соотношение фенол : нитродиол :
катализатор = 0,13 : 0,1 : 0,1)

| Опыт, № | Катализатор | Растворители и его количество, мл | Температура реакции, °C | Выход полимера, % | Свойства полимера | | | | Анализ полимера, % | | |
|---------|---------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------------|---------------|--------------------|------|------|
| | | | | | мол. вес | уд. вязкость | т. разм. мигч., °C | т. плавл., °C | C | H | N |
| 1 | $(C_2H_5)_3N$ | — | 80 | 93 | 2700 | 0,0168 | 60—79 | 87—88 | 62,6 | 6,1 | 7,35 |
| 2 | $(C_2H_5)_3N$ | C_6H_6 , 50 | 80 | 83 | 1900 | 0,0136 | 55—57 | 79—80 | 62,3 | 6,4 | 6,9 |
| 3 | $(C_2H_5)_3N$ | C_7H_8 , 50 | 80 | 84 | 2200 | 0,0101 | 52—83 | 88—89 | 62,7 | 6,2 | 7,3 |
| 4 | $(C_2H_5)_3N$ | — | 95 | 95 | 2750 | 0,0187 | 52—81 | 87—89 | 62,6 | 6,1 | 7,3 |
| 5 | $(C_2H_5)_3N$ | C_7H_8 , 50 | 95 | 85 | 2200 | 0,0162 | 58—79 | 83—85 | 62,4 | 6,2 | 7,3 |
| 6 | $(C_2H_5)_3N$ | — | 105 | 100 | 2900 | 0,0212 | 54—76 | 89—90 | 63,1 | 6,1 | 7,3 |
| 7 | $(C_2H_5)_3N$ | C_7H_8 , 50 | 105 | 97 | 2200 | 0,0103 | 58—80 | 86—88 | 63,1 | 6,2 | 7,35 |
| 8 | $(C_2H_5)_3N$ | Диоксан, 50 | 105 | 86 | 2250 | 0,0119 | 58—83 | 86—87 | 62,4 | 5,8 | 7,1 |
| 9 | 20%-ное KOH | — | 80 | 100 | 2650 | 0,0176 | 80—110 | 116—117 | 63,8 | 6,45 | 6,4 |
| 10 | 20%-ное KOH | C_2H_5OH , 50 | 80 | 100 | 2500 | 0,0176 | 69—95 | 116—117 | 63,4 | 5,94 | 6,4 |
| 11 | KOH | C_2H_5OH , 50 | 80 | 88 | 1800 | 0,0078 | — | 91—92 | — | — | 7,1 |
| 12 | KOH | C_2H_5OH , 100 | 80 | 70 | 1700 | 0,0066 | — | 90—91 | — | — | 6,8 |
| 13 | 20%-ное KOH | — | 105 | 100 | 2600 | 0,0184 | 76—87 | 113—115 | 62,4 | 5,9 | 7,15 |
| 14 | 20%-ное KOH | Диоксан, 50 | 105 | 91 | 2500 | 0,0104 | 60—87 | 89—90 | 62,3 | 5,95 | 7,1 |
| 15 | KOH | Диоксан, 50 | 105 | 96 | 2900 | 0,0211 | 62—88 | 93—94 | 62,4 | 5,8 | 7,2 |

прочих равных условиях без растворителя составляет 100%, а в растворе в диоксане он понижается до 91—96%. Еще более резко выраженный эффект падения выхода полимера с одновременным уменьшением молекулярного веса продукта наблюдается при осуществлении процесса поликонденсации в растворе в абсолютном этаноле.

С практической точки зрения наиболее подходящими растворителями для проведения процесса поликонденсации нитродиолов с фенолом являются ароматические углеводороды, так как получаемые полимеры слабо растворимы в таких растворителях и они выделяются из раствора при охлаждении. В спиртах и диоксане продукты поликонденсации МНПД с фенолом растворяются хорошо и выделение полимеров из таких растворов возможно или отгонкой растворителя, или осаждением водой.

Полимерные продукты на основе МНПД и фенола представляют собой твердые или жидкие вязкие смолы темно-коричневого или темно-красного

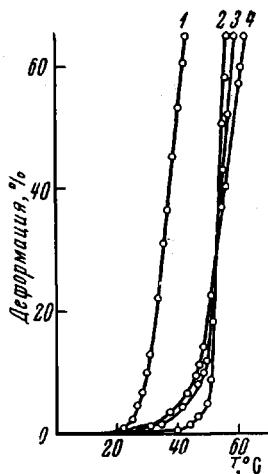


Рис. 2

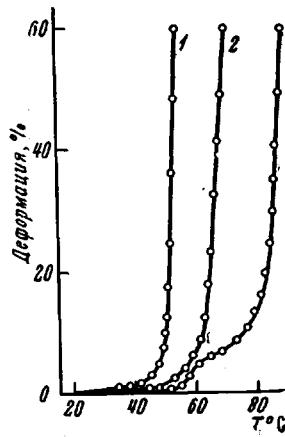


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые образцов фенолформальдегидонитропарафиновых смол, полученных в присутствии:
1 — КОН в этаноле; 2 — K_2CO_3 ; 3 — 20%-ного КОН; 4 — $(C_2H_5)_2N$.

Рис. 3. Термомеханические кривые образцов фенолформальдегидонитропарафиновых смол (катализатор КОН), полученных при 80 (1); 60 (2) и 105° (3)

цвета. Линейные полимеры хорошо растворимы в ацетоне, диметилформамиде, низших спирта, диоксане, уксусной кислоте, труднее — в этилакетате, ароматических углеводородах, плохо — в хлорзамещенных углеводородах (хлороформе, четыреххлористом углероде, дихлорэтане) и не растворимы в воде, петролейном и этиловом эфирах.

На рис. 2 и 3 представлены термомеханические кривые образцов новых полимеров. На рис. 2 приведены результаты испытаний образцов смол, синтезированных из МНПД и фенола в присутствии различных катализаторов: кривая 1 — опыт 11, табл. 7; 2 — опыт 15, табл. 6; 3 — опыт 10, табл. 6; 4 — опыт 5, табл. 6. Во втором случае взяты образцы полимеров, полученных из МНПД и фенола в присутствии едкого кали при различных температурах процесса (опыты 6—8, табл. 4).

Экспериментальная часть

2-Метил-2-нитро-1,3-пропандиол получали конденсацией нитроэтана с формальдегидом по известной методике [6]. Т. пл. МНПД 148—149°. Фенол марки «высший сорт» перед реакцией перегоняли. Остальные реагенты использовали марки х.ч.

Поликонденсацию нитродиола с фенолом проводили по общей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещали необходимое количество нитродиола и фенола. После этого смесь нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение определенного времени (табл. 1). В случае катализитического проведения процесса смесь нагревали до 60° (до расплавления смеси), после чего прибавляли заданное количество катализатора и доводили температуру до необходи-

мой. После окончания реакции полимер промывали от исходных реагентов водой, остаток растворяли в ацетоне, отфильтровывали и проводили двухкратное переосаждение из ацетона петролейным эфиром. После проверки на полноту осаждения смолу отделяли, промывали петролейным эфиром и отгоняли растворитель в вакууме на холоду до постоянного веса. В случае проведения реакции в среде растворителей после окончания процесса растворитель отгоняли в вакууме и дальнейшую очистку смол производили обычным способом. Удельную вязкость смол определяли в 0,4%-ном растворе в ацетоне. ИК-спектры смол сняты на спектрофотометре UR-10.

Выводы

1. Впервые изучена реакция поликонденсации 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола с фенолом и показано, что без катализатора эта реакция успешно протекает при 140—160°.

2. Найдено, что добавка к реагентам *p*-толуолсульфокислоты, хлористого алюминия или хлористого цинка ускоряет процесс поликонденсации нитродиола с фенолом, но получающиеся смолы характеризуются низким содержанием нитроалкильного остатка.

3. Установлено, что органические и неорганические основания являются хорошими катализаторами реакции поликонденсации 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола с фенолом.

4. Показано, что на выход и свойства полимерных продуктов значительное влияние оказывают температура и продолжительность реакции: установлена взаимосвязь этих факторов с типом применяемого катализатора.

5. Найдена зависимость выхода и свойств полимеров от мольного соотношения фенол : нитродиол. Установлено, что при высоком содержании фенола в реакционной смеси получаются липидные полимеры, а при увеличении количества нитродиола свыше эквимолярного наряду с линейным полимером получаются смолы трехмерного строения.

6. Изучено влияние типа растворителя на процесс поликонденсации 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола с фенолом и показано, что природа растворителя оказывает влияние на выход и свойства получаемых смол.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1964, стр. 418.
2. М. П. Лосев, Е. В. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.
3. Е. В. Кузнецов, И. Шермергорт, С. Н. Сперанская, Авт. свид. 138054, 1961; Бюлл. изобретений, 1961, № 9, стр. 47.
4. Е. В. Тростянская, Е. С. Венкова, Л. В. Аристовская, Высокомолек. соед., 2, 1219, 1960.
5. Е. Самбров, Пат. США 3006883, 1961; РЖХим, 1967, 22П356.
6. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, Изд-во КХТИ, 1960.
7. А. А. Бабушкин, Л. М. Крылова, Ж. физ. химии, 38, 2367, 1964.

POLYCONDENSATION OF 2-METHYL-2-NITRO-1,3-PROPANEDIOL WITH PHENOL *V. I. Burmistrov, E. V. Chirkunov*

Summary

At study of polycondensation of 2-methyl-2-nitro-1, 3-propanediol with phenol it has been shown that without catalyst maximum polymer yield (72—82%) is attained at 140—160° C. addition of H_2SO_4 and HCl do not accelerate the reaction, at using *p*-toluenesulphonic acid, $AlCl_3$ and $ZnCl_2$ the rate is increased but the resulted resins contain less nitroalkyl groups. The reaction is easily proceeded in presence of organic and inorganic bases (triethylamine, pyridine, diethylamine, piperidine, K_2CO_3 , KOH and NaOH). The most effective organic base is triethylamine. Secondary amines give polymers with enhanced nitrogen content. With inorganic bases hydroxyethylene- β -nitropropylene resins with 94—100% yield are obtained. Effects of temperature, time and reagents ratio on resins yield and behavior have been examined. Infra-red spectra and thermomechanical curves of the polymers are given.