Том (А) XI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1969 № 3

УДК 541.64:678.632

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2-ЭТИЛ-2-НИТРО-1,3-ПРОПАНДИОЛА С ФЕНОЛОМ

В. И. Бурмистров, Э. В. Чиркунов

Ранее нами было сообщено о получении нитрозамещенных полимеров поликонденсацией 2-метил-2-нитро-1,3-пропандиола (МНПД) с фенолом [1]. В настоящей работе этот способ синтеза полимеров распространен на 2-этил-2-нитро-1,3-пропандиол (ЭНПД) с изучением влияния условий проведения реакции (типа и количества катализатора, температуры, времени и соотношения реагентов) на выход и свойства получаемых смол.

$$n\,C_2H_5CNO_2(CH_2OH)_2 + n\,C_6H_5OH \rightarrow H\left[-C_6H_3(OH)CH_2C\begin{matrix}NO_2\\C_2H_5\end{matrix}-CH_2-\right]_n OH + (2n-1)\,H_2O$$

Как и в случае МНПД, фенол очень трудно реагирует с ЭНПД в отсутствие катализатора. Из данных табл. 1 видно, что смола не образуется даже после 18-часового нагревания смеси фенола и ЭНПД при 105°. Повышение температуры оказывает благоприятное влияние на выход полимера, который при 160° достигает 69—72%. Элементарный анализ полученных смол показывает, что он соответствует продукту эквимольной сополиконденсации ЭНПД с фенолом, для которого теоретическое содержание элементов составляет (%): C — 63,75, H — 6,28; N — 6,76. Добавка к смеси ЭНПД и фенола серной (концентрацией от 10 до 98%) и соляной (10—37%) кислот в количестве 10—50 мол.% не ускоряет процесса поликонденсации. Повышение температуры выше 105° вызывает интенсивное разложение реакционной смеси в присутствии минеральных кислот. Реакция поликонденсации ЭНПД с фенолом катализируется добавками *п*-толуолсульфокислоты (ТСК), хлористого алюминия или хлористого цинка; в этих случаях процесс достаточно успешно протекает при 105° с образованием смол с 40—70%-ными выходами. Прибавление эфирата трехфтористого бора в количестве 0,5—5 мол.% не оказывает заметного влияния на процесс поликонденсации. Элементарный анализ смол, полученных в присутствии кислых катализаторов, указывает на низкое содержание азота в продуктах. Это свидетельствует о том, что ЭНПД разлагается в условиях реакции с образованием формальдегида, который наряду с ЭНПД конденсируется с фенолом с получением смешанных смол типа:

$$H\,[-C_6H_3(OH)\,CH_2-]_n\left[-C_6H_3(OH)\,CH_2C\begin{matrix}NO_2\\C_2H_5\end{matrix}-CH_2-\right]_m OH$$

Так, у синтезированных в присутствии хлористого цинка полимеров $m = 3$ и $n = 16—18$. ИК-спектр такой смолы приведен на рис. 1, *а*; этот

Таблица 1

Поликонденсация ЭНПД с фенолом без катализатора и в присутствии кислых агентов

Опыт, №	Мольное соотношение фенол : : нитродиол	Катализатор	Количество катализатора, моли	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %	Свойства полимера					Содержание в полимере, %		
							мол. вес	удельная вязкость	температура, °С			С	Н	N
									нитеобразования	размягчения	плавления			
1	0,13 : 0,1	—	—	105	13	—								
2	0,13 : 0,1	—	—	120	8	6	1300	0,0685	18	30—34	34—35	63,8	6,6	6,5
3	0,13 : 0,1	—	—	160	4	38	2350	0,1185	45—46	55—75	78—79	64,3	6,9	6,3
4	0,13 : 0,1	—	—	140	8	45	2300	0,1124	42—43	45—65	67—69	64,5	6,7	6,3
5	0,13 : 0,1	—	—	160	8	69	2400	0,1193	48—49	70—87	90—91	64,8	6,9	6,1
6	0,3 : 0,1	—	—	135	8	76	1950	0,0975	37—38	45—55	57—58	65,1	7,1	6,1
7	0,13 : 0,1	50%-ная H_2SO_4	0,05	105	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0,13 : 0,1	37%-ная HCl	0,05	105	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	0,13 : 0,1	ТСК	0,01	105	18	44	2200	0,1065	—	85—95	108—110	68,9	8,1	1,2
10	0,13 : 0,1	ТСК	0,02	105	18	62	2150	0,1032	—	71—83	86—87	65,8	7,3	2,7
11	0,13 : 0,1*	ТСК	0,05	105	18	40	2100	0,1014	—	65—80	83—84	68,2	7,3	1,5
12	0,3 : 0,1	ТСК	0,02	105	18	64	2050	0,1001	—	66—79	81—82	66,4	7,3	2,7
13	0,13 : 0,1	ТСК	0,01	140	8	69	2850	0,1594	—	65—80	90—91	65,6	8,2	1,3
14	0,13 : 0,1*	$AlCl_3$	0,01	105	18	72	4400	—	—	85—95	97—98	68,2	7,2	1,8
15	0,13 : 0,1	$ZnCl_2$	0,01	105	18	70	2550	0,1322	—	80—95	99—100	66,4	7,6	1,8
16	0,3 : 0,1	$ZnCl_2$	0,01	105	18	71	2450	0,1273	—	75—91	96—97	65,3	7,0	1,8

* Опыты проводили в 50 *мл* толуола.

спектр имеет сходство с ИК-спектрами простых фенолформальдегидных смол [2], но дополнен полосами поглощения с частотами 1380 и 1538 $см^{-1}$, характерными для нитрогруппы. Наличие полос с частотами 760 $см^{-1}$ указывает на *орто*-замещение, а частоты 820—840 и 1503 $см^{-1}$ — на *пара*-замещение в ароматическом кольце.

Значительно лучшие результаты наблюдаются при использовании в качестве катализаторов реакции поликонденсации ЭНПД с фенолом орга-

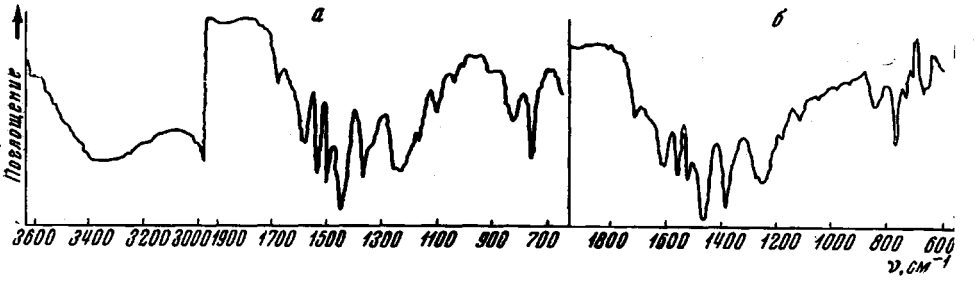


Рис. 1. ИК-спектр фенолформальдегидонитропарафиновой смолы, синтезированной в присутствии: *а* — хлористого цинка; *б* — едкого кали

нических или неорганических оснований (табл. 2). Здесь удается получить полимеры со 100%-ным выходом при проведении процесса при 105° в течение 8—12 час. Молекулярный вес смол, полученных в присутствии различных основных катализаторов, колеблется в пределах 2300—3400. Выход полимеров зависит также и от количества добавляемого катализатора; так, увеличение количества катализатора (триэтиламина или 20%-ного водного раствора едкого кали) с 5 до 50 мол.% (от нитродиола) позволяет повысить выход смолы в 1,5—2,5 раза. На рис. 1, *б* приведен ИК-спектр смолы, синтезированной в присутствии едкого кали (опыт 10, табл. 2); ИК-спектр этой смолы напоминает спектр полимера, полученного в присутствии хлористого цинка.

Данные табл. 2 показывают, что наиболее эффективными катализаторами процесса поликонденсации являются триэтиламин и щелочи. Поэто-

Таблица 2

Поликонденсация ЭНПД с фенолом в присутствии основных катализаторов
(105°, продолжительность реакции 12 час.)

Опыт, №	Мольное соотношение фенол : нитродиол	Катализатор	Количество катализатора, моли	Выход полимера, %	Свойства полимера				Содержание в полимере, %		
					мол. вес	удельная вязкость	температура, °С				
							размягчения	плавления	C	H	N
1	0,13 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	0,005	68	2350	0,1174	73—89	92—93	64,3	6,6	5,3
2	0,13 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	0,01	89	2400	0,1203	68—78	86—89	64,0	6,7	5,3
3	0,13 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	0,05	100	2950	0,1910	59—72	80—81	64,4	6,8	6,8
4	0,13 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	0,1	100	2900	0,1865	65—71	79—81	64,7	6,8	6,9
5	0,1 : 0,1	$(C_2H_5)_2NH$	0,05	64	2700	0,1493	62—70	79—80	64,3	6,7	6,9
6	0,1 : 0,1	$C_5H_{10}NH$	0,05	38	2000	0,0493	67—76	79—80	64,6	6,7	6,8
7	0,1 : 0,1	K_2CO_3	0,05	93	2400	0,1247	69—79	86—87	64,3	6,8	6,2
8	0,13 : 0,1	20%-ное KOH	0,005	40	2100	0,1021	65—75	78—79	65,3	7,2	5,7
9	0,13 : 0,1	То же	0,01	80	3450	0,1673	72—82	86—87	63,9	6,4	6,4
10	0,13 : 0,1	» »	0,05	100	2600	0,1511	80—95	103—105	63,9	6,5	6,7
11	0,13 : 0,1	» »	0,1	100	2550	0,1456	75—85	91—92	66,1	6,9	5,3
12	0,13 : 0,1	20%-ный NaOH	0,05	100	2600	0,1571	79—96	105—106	64,0	6,4	6,7
13	0,13 : 0,1	CH_3ONa	0,02	62	2650	0,1268	58—83	95—97	64,1	6,4	6,4
14	0,13 : 0,1	*изо*-C_3H_7ONa	0,02	69	2850	0,1596	68—89	96—97	64,0	6,5	6,2
15	0,13 : 0,1	C_6H_5ONa	0,01	79	2550	0,1471	68—86	92—93	64,8	6,8	6,1

му было интересно изучить влияние условий реакции на выход и свойства смол при проведении процесса в присутствии этих катализаторов. В табл. 3 обобщены результаты опытов по изучению влияния температуры и продолжительности реакции на процесс поликонденсации ЭНПД с фенолом. Анализ этих данных свидетельствует, что изучаемая реакция поликонденсации трудно протекает при температурах ниже 60°. Повышение температуры до 100—105° приводит к получению полимера с коли-

Таблица 3

Влияние температуры и продолжительности процесса на поликонденсацию ЭНПД с фенолом

(Мольное соотношение фенол : нитродиол : катализатор = 0,13 : 0,1 : 0,05)

Катализатор	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %	Свойства полимера				Содержание в полимере, %		
				мол. вес	удельная вязкость	температура, °С				
						размягчения	плавления	С	Н	N
$(C_2H_5)_3N$	60	12	15	2600	0,1131	45—55	60—62	64,1	6,5	6,9
	80	12	73	2650	0,1256	61—77	77—78	64,2	6,7	6,9
	95	12	92	2750	0,1525	56—71	78—79	64,2	6,7	6,8
	105	6	83	2450	0,1187	47—70	73—74	64,3	6,4	6,7
	105	8	87	2700	0,1432	48—75	76—77	63,6	6,7	6,5
	105	10	91	2950	0,1925	56—76	79—81	64,7	6,5	6,9
	105	12	100	2950	0,1910	59—72	80—81	64,4	6,8	6,8
	105	14	100	2900	0,1683	60—72	78—79	64,8	6,4	6,6
	105	18	100	2800	0,1595	55—77	79—80	64,6	6,7	6,8
	115	18	100	2950	0,1945	58—78	81—83	64,9	6,8	6,8
KOH, 20%-ный водный раствор	40	12	8	1800	0,0887	53—64	67—68	63,8	6,5	6,7
	60	12	36	2550	0,1054	38—50	53—55	63,8	6,5	6,7
	80	12	91	2700	0,1469	45—65	70—71	65,3	6,9	6,3
	95	12	98	2750	0,1516	55—69	77—78	64,9	6,8	6,2
	105	6	97	3650	0,1713	75—85	91—93	63,9	6,3	6,7
	105	8	100	2900	0,1582	65—79	84—85	64,0	6,4	6,6
	105	10	100	2850	0,1535	67—82	83—85	63,8	6,3	6,75
	105	12	100	2600	0,1511	80—95	103—105	63,9	6,5	6,7
	105	14	100	2750	0,1518	69—86	99—101	63,9	6,4	6,7
	105	18	100	2650	0,1455	75—85	105—106	64,0	6,4	6,6

чественным выходом. Изменение температуры процесса оказывает небольшое влияние на молекулярный вес получаемых смол.

Выход и свойства получаемых смол зависят также от продолжительности процесса. Данные табл. 3 показывают, что при 105° и добавке триэтиламина в количестве 50 мол.% от количества нитродиола выход полимера растет в течение первых 14 час. реакции и достигает 100%. В случае едкого кали количественный выход в аналогичных условиях достигается за 8 час., что говорит о большей эффективности этого типа катализатора по сравнению с триэтиламином. Продолжительность процесса оказывает влияние и на свойства получаемых полимеров. Например, нагревание реакционной смеси сверх времени, при котором достигнут 100%-ный выход смолы, приводит к понижению молекулярного веса полимера. Это особенно видно при проведении реакции в присутствии едкого кали; в этом случае молекулярный вес полимера после 6 час. реакции составляет 3650, а после 18 час. он уменьшается до 2650.

На выход и молекулярный вес полимера большое влияние оказывает мольное соотношение реагентов (табл. 4). Поликонденсация ЭНПД с 5—10-кратным мольным избытком фенола позволяет получать полимеры с количественным выходом в расчете на взятый нитродиол, но такие смолы имеют заниженное содержание азота по сравнению с тем, какое дол-

жен иметь продукт эквимольной поликонденсации ЭНПД с фенолом. В результате этого полимер представляет собой продукт совместной поликонденсации фенолформальдегидной смолы с α-(оксифенилен)-β-нитро-β-этилпропиленовой смолой; расчет показывает, что в данном случае получается полимер, имеющий $m = 3$ и $n = 12-14$.

Полимеры с наибольшим молекулярным весом получаются при проведении процесса с эквимольными количествами нитродиола и фенола или

Таблица 4

Влияние мольного соотношения реагентов на поликонденсацию ЭНПД с фенолом
(105°, продолжительность реакции 12 час., количество катализатора 0,05 моля)

Мольное соотношение фенол : : нитродиол	Катализатор	Выход полимера, %	Свойства полимеров					Содержание в полимере, %		
			мол. вес	удельная вязкость	температура, °С					
					нитеобразования	размягчения	плавления	C	H	N
1 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	100	2150	0,1014	31—32	—	—	64,8	6,8	2,4
0,5 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	100	1950	0,0942	34	—	—	65,1	6,7	2,6
0,3 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	98	2350	0,1185	39—40	—	—	64,9	7,2	6,3
0,2 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	98	2550	0,1458	41	—	—	63,9	6,9	6,3
0,13 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	100	2950	0,1910	44	59—72	80—81	64,4	6,8	6,8
0,1 : 0,1	$(C_2H_5)_3N$	100	3650	0,2578	—	64—74	84—85	64,4	6,6	6,8
0,3 : 0,1	20%-ное KOH	100	2550	0,1372	—	77—90	91—92	65,4	7,0	5,6
0,2 : 0,1	То же	100	2560	0,1442	—	78—92	93—94	64,2	6,8	6,4
0,13 : 0,1	» »	100	2600	0,1511	—	80—95	103—105	63,9	6,5	6,7
0,1 : 0,1	» »	100	2550	0,1473	—	78—92	92—94	64,4	6,8	6,6
0,1 : 0,15	» »	100	2850	0,1678	—	55—75	81—83	62,9	6,9	7,0
0,1 : 0,3	» »	100	2750	0,1873	—	90—110	115—117	61,5	7,2	7,2
0,1 : 0,3 *	» »	23	2300	0,1124	—	85—95	97—98	61,5	7,2	7,3
		77	—	—	—		430 (с разл.)	53,8	6,9	8,4
0,3 : 0,1	K_2CO_3	96	2350	0,1154	—	65—75	84—85	64,0	6,9	6,1
0,13 : 0,1	K_2CO_3	97	2300	0,1135	—	67—74	82—83	64,2	6,8	6,5

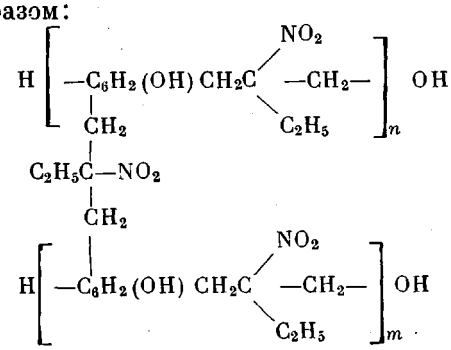
* Опыт проводили 18 час., количество катализатора 0,1 моля.

Таблица 5

Влияние типа растворителя на поликонденсацию ЭНПД с фенолом
(Продолжительность реакции 18 час., мольное соотношение фенол : нитродиол : : катализатор = 0,13 : 0,1 :0,05, количество растворителя 50 *мл*)

Катализатор	Растворитель	Температура реакции, °С	Выход полимера, %	Свойства полимера				Содержание в полимере, %		
				мол. вес	удельная вязкость	температура, °С				
						размягчения	плавления	C	H	N
$(C_2H_5)_3N$	—	80	90	2650	0,1270	62—78	80—82	64,1	6,7	6,9
$(C_2H_5)_3N$	C_6H_6	80	73	1950	0,1085	57—62	79—80	63,9	6,9	6,7
$(C_2H_5)_3N$	C_7H_8	80	77	2200	0,1094	54—65	72—73	64,3	6,7	6,8
$(C_2H_5)_3N$	—	95	93	2800	0,1603	65—77	79—81	63,8	6,7	6,8
$(C_2H_5)_3N$	C_7H_8	95	79	2250	0,1107	52—67	75—76	63,9	6,7	6,8
$(C_2H_5)_3N$	—	105	100	2800	0,1595	55—77	79—80	64,6	6,7	6,8
$(C_2H_5)_3N$	C_7H_8	105	89	2650	0,1412	55—65	72—73	64,6	6,7	6,9
20%-ное KOH	—	80	100	2700	0,1458	80—94	96—97	64,0	6,4	6,1
То же	C_2H_5OH,	80	89	2650	0,1385	73—82	103—104	64,4	6,5	6,3
KOH	C_2H_5OH	80	78	1850	0,1075	70—88	92—93	64,1	6,4	6,6
20%-ное KOH	—	105	100	2650	0,1455	75—85	105—106	64,0	6,4	6,6
KOH	Диоксан	105	87	2750	0,1529	64—87	91—92	63,9	6,4	6,7

с небольшим избытком фенола. Увеличение количества нитродиола по сравнению с эквимольным приводит к синтезу полимеров с повышенным содержанием азота. Нагревание реакционной смеси, состоящей из нитродиола и фенола в мольном соотношении 3:1, при 105° в течение 18 час. в присутствии едкого кали приводит к образованию смолы линейного строения с выходом 73% и нерастворимой в органических растворителях и неплавящейся без разложения смолы с выходом 27%; свойства последней смолы указывают на ее трехмерное строение, которое можно изобразить следующим образом:



Затем была изучена возможность проведения реакции поликонденсации ЭНПД с фенолом в среде органических растворителей. В случае использования триэтиламина как катализатора в качестве растворителей использовали ароматические углеводороды — бензол или толуол, а при проведении реакции в присутствии едкого кали в качестве среды применяли этиловый спирт или диоксан. Анализ данных табл. 5 показывает, что осуществление реакции поликонденсации ЭНПД с фенолом в среде растворителей приводит к понижению выхода смол и уменьшению их молекулярного веса. С технологической точки зрения указанную реакцию лучше проводить в среде ароматических углеводородов, так как получаемые смолы трудно в них растворяются и при охлаждении полимеры выделяются из раствора, в результате чего упрощается процесс дальнейшей очистки продукта.

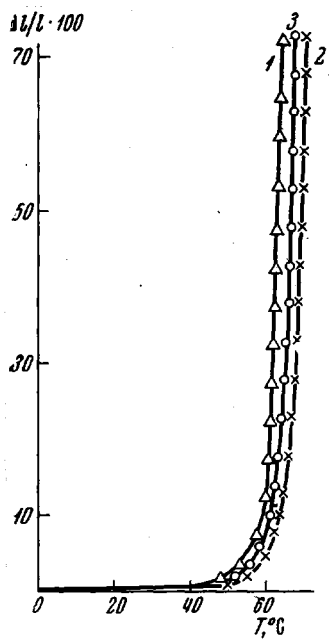


Рис. 2. Термомеханические свойства образцов фенолформальдегидонитропарафиновых смол, синтезированных в разных условиях (объяснение кривых в тексте)

Продукты поликонденсации на основе ЭНПД и фенола представляют собой твердые или вязкие жидкие смолы темно-красного или коричневого цвета. Смолы хорошо растворяются в ацетоне, диметилформамиде, низших спиртах, диоксане и уксусной кислоте, труднее — в этилацетате, ароматических углеводородах, плохо — в хлороформе, дихлорэтане и нерастворимы в воде, петролейном и этиловом эфирах.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые образцов различных полимеров: кривая *1* — смола получена без добавки катализатора (опыт 2, табл. 1); кривая *2* — смола синтезирована в присутствии хлористого цинка (опыт 15, табл. 1) и кривая *3* — смола получена в присутствии едкого кали (опыт 9, табл. 2).

Экспериментальная часть работы выполнена по методике, описанной ранее [1]. Удельную вязкость смол определяли для 5%-ного раствора в ацетоне.

Выводы

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

2. Найдено, что добавка к реагентам *п*-толуолсульфокислоты, хлористого алюминия и 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-этил-нитро-1,3-пропандиола с фенолом.

4. Показано, что на выход полимеров и их молекулярный вес оказывает влияние тип и количество катализатора, температура, продолжительность реакции, мольное соотношение реагентов и тип растворителя.

5. Найдено, что при взаимодействии нитродиола и фенола в зависимости от условий можно получить полимеры линейного или трехмерного строения.

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

Поступила в редакцию
13 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Бурмистров, Э. В. Чиркунов, Высокомолек. соед., A10, 2389, 1968.
2. А. А. Бабушкин, Л. М. Крылова, Ж. физ. химии, 38, 2367, 1964.

POLYCONDENSATION OF 2-ETHYL-2-NITRO-1,3-PROPANEDIOL WITH PHENOL

V. I. Burmistrov, E. V. Chirkunov

Summary

Effects of catalyst nature and concentration, temperature, reaction time, reagents ratio and solvent on yield and properties of polymers obtained at reaction of 2-ethyl-2-nitro-1,3-propanediol (ENPD) with phenol have been studied. Acidic catalysts (*p*-toluenesulphonic acid, $AlCl_3$, $ZnCl_2$) and basis one (triethylamine, piperidine, KOH and K_2CO_3) have been used. The most effective are triethylamine and inorganic basis. Optimum reaction temperature is in the range 80—105° C and the reaction proceeds for 14 hours in presence of $(C_2H_5)_3N$ and for 8 hours in presence of 20% aqueous KOH.