

УДК 541.64.:547.561

О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА  
С ФЕНОЛАМИ**[И. В. Каменский], Л. Н. Кузнецов, А. П. Моисеенко**

Исследовано строение олигомера на основе *m*-крезола и гексаметилентетрамина и показано, что он сочетает фрагменты, содержащие ди- и трибензиламинные группировки. Изучен механизм образования олигомера, показано влияние влаги на скорость поликонденсации. На основании экспериментальных данных предложена схема поликонденсации.

Гексафенольные олигомеры — продукты поликонденсации гексаметилентетрамина (ГМТА) с фенолами — уже давно привлекают внимание исследователей, однако схемы реакции ГМТА с фенолами имеют принципиальные противоречия [1—3]. Так, Рэдман [1] использовал неправильное представление о строении ГМТА, так как циклическая формула Шарфа получила признание только в шестидесятых годах. Кэбнер [3] в предлагающей им схеме реакции учитывает выделение аммиака, но не приводит экспериментальных данных. Шоно [4, 5] из продуктов, образующихся при нагревании фенола с ГМТА до 50°, выделил мономерное азотсодержащее соединение, которое на основании данных элементного анализа и молекулярной массы он считал как 2,2'-диоксидибензиламин. Петров [6] впервые предложил строение гексафенольного олигомера в виде линейной структуры, в которой ароматические ядра связаны метиленаминными мостиками  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ .

Нами проведено исследование процесса поликонденсации ГМТА с *m*-крезолом в расплаве и среде растворителя. Выбор *m*-крезола обусловлен тем, что из гомологов фенола он отличается максимальной активностью по отношению к ГМТА. Образование олигомера из ГМТА и *m*-крезола сопровождается выделением значительного количества летучих продуктов — до 5,48% при проведении поликонденсации в спиртовой среде и 4,1% — в расплаве. Причем, судя по количественному составу летучих, при проведении реакции в расплаве они состоят в основном из аммиака (табл. 1).

Таблица 1  
Состав летучих продуктов конденсации ГМТА с *m*-крезолом  
в расплаве  
(Мольное соотношение ГМТА : *m*-крезол = 0,25 : 1; 90°)

Продолжительность конденсации, часы	Общее количество летучих, % от веса исходных компонентов	Содержание компонентов в газовой фазе, вес. %		
		аммиак	метиламин	диметиламин
1	0,06	95	5	—
2	0,7	96,4	3,6	—
3	3,36	96,5	3,5	Следы
4	4,10	96,5	3,5	Следы

Таблица 2

## Влияние природы растворителя на элементный и функциональный состав гексакрезольных олигомеров

Растворитель	Найдено в перео- сажденном олигоме- ре, %			Содержание, %				метиоль- ных групп
	C	H	N	свободно- го м-кре- зола, % от исходного	трети- ческого N	NH-групп	по отно- шению к третичному азоту	
Без растворителя	72,67	7,65	6,32	19,01	3,37	1,52	45,2	0,54
Этанол	71,70	6,25	6,22	5,31	3,98	2,24	56,0	0,75
и-Бутанол	70,96	6,35	6,83	9,15	3,95	2,37	60,5	0,67
Изопропанол	70,23	6,63	5,77	10,12	3,80	1,97	53,1	0,73
Диоксан	70,35	6,84	5,42	8,75	3,95	2,49	62,9	0,83
Вода	68,50	6,75	6,39	3,25	3,73	2,66	71,5	0,58
CCl <sub>4</sub>	70,68	5,97	5,56	10,88	3,75	2,34	62,2	0,35
Бензол	71,15	6,53	5,85	9,75	3,62	2,23	64,5	0,48
Толуол	69,93	6,56	5,54	9,28	3,09	2,45	81,6	0,52

Гексакрезольный олигомер, полученный в среде этанола, имеет в своем составе 6,22% химически связанных атомов азота в виде третичных (3,98%) и вторичных аминогрупп (2,24%) (табл. 2). Молекулярная масса олигомера в зависимости от способа синтеза колеблется от 520 (в расплаве) до 840 (в присутствии 50% этанола).

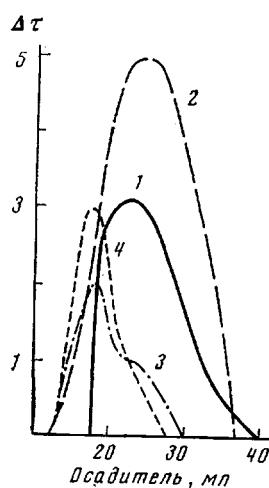


Рис. 1. Кривые ММР гексакрезольных олигомеров, полученных в среде растворителей (50% от веса м-крезола):

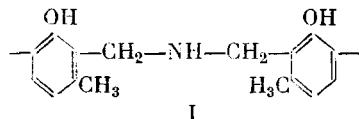
1 — этанол; 2 — CCl<sub>4</sub>; 3 — бензол; 4 — толуол

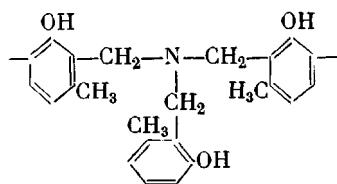
Из данных турбидиметрического титрования в системе диоксан — вода (рис. 1) видно, что последний, в отличие от фенольно-формальдегидных олигомеров [7], в достаточной степени монодисперсен. Наличие в структуре олигомера азотсодержащих фрагментов —NH— и —N— (с преобладанием

третичного азота) подтверждают и результаты ИК-спектроскопии. Так, например, в спектре разбавленного раствора олигомера в CCl<sub>4</sub> наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 3420  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для валентного колебания связи N—C (рис. 2), что позволяет предположить присутствие третичного азота.

В спектре обнаруживается той же интенсивности полоса поглощения с максимумом 790  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся, наиболее вероятно, к неплоскостным деформационным колебаниям связи C—H в ароматическом ядре, имеющем преимущественно 1, 2, 3, 4-замещения. Очень слабый пик поглощения 1240  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям эфирной связи —CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>. Однако интенсивность пика мала и, следовательно, концентрация этих групп невелика.

На основании изложенного можно предположить наличие в структуре гексакрезольного олигомера фрагментов типа I и II





II

Правильность расшифровки спектра олигомера была подтверждена наличием этих полос поглощения в спектрах синтезированных нами модель-

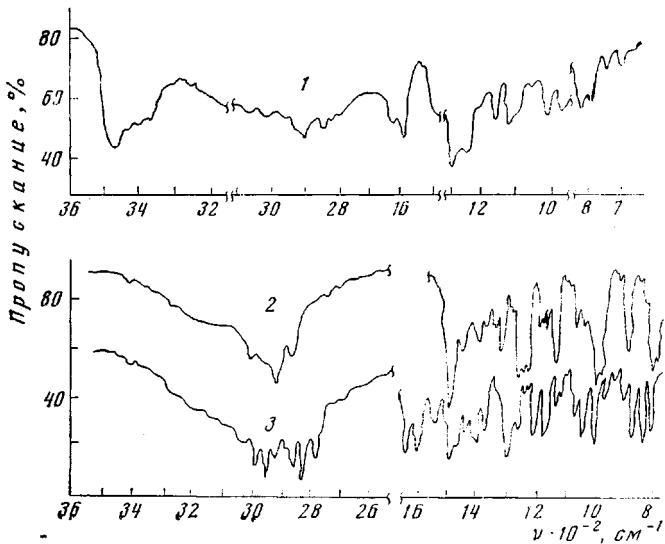
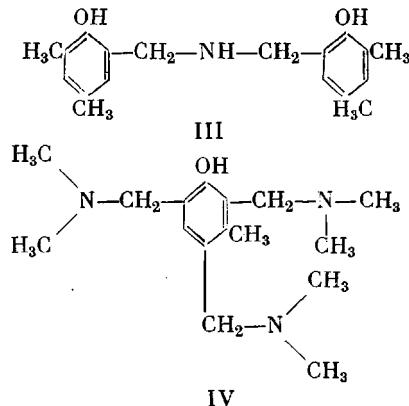


Рис. 2. ИК-спектры гексакрезольного олигомера (1) и модельных соединений III (2) и IV (3)

ных соединений III и IV (рис. 2)



Наличие простой эфирной связи и присутствие формальдегида в свободном виде на всех стадиях процесса образования олигомера в количестве 0,1–0,5% свидетельствует о гидролизе ГМТА.

Для подтверждения гидролиза ГМТА и влияния влаги на скорость процесса поликонденсации дополнительно вводили в реакционную массу воду (кроме следов влаги 0,2%, присутствующей в виде примеси) в количестве 2% от веса исходных продуктов.

Как видно из рис. 3, а, количество летучих при уменьшении содержания воды от 2 до 0,2% понижается в 5 раз (при 80°, кривая 1) и 3,6 раза (при 90°, кривая 2), что согласуется со степенью превращения мономера (рис. 3, б), равной 0,55% при 80° и 0,81% при 90° соответственно.

Содержание влаги (рис. 4) в реакционной массе до и после конденсации остается постоянным, т. е. вода в ходе реакции не расходуется. Интересно отметить, что при проведении реакции до гелеобразования при разных количествах воды состав олигомера не меняется (табл. 3).

Изложенное выше позволяет заключить, что поликонденсация ГМТА с *m*-крезолом представляет собой реакцию гомогенного кислотного катализатора.

В работе [2] указано на возможность образования из ГМТА (или формальдегида и амина) неустойчивых N-метилолпроизводных типа

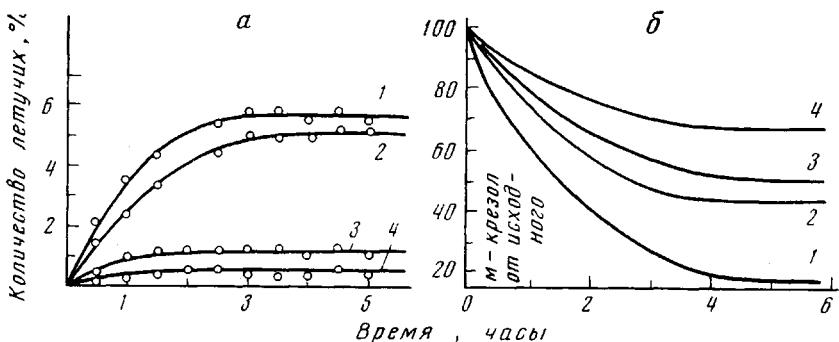
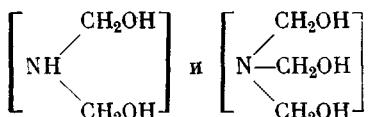


Рис. 3. Влияние количества воды на выделение летучих (а) и содержание свободного *m*-крезола (б) при поликонденсации ГМТА с *m*-крезолом при мольном соотношении 0,25:1; вода: 2,0 (1, 2) и 0,2% (3, 4) при 90° (1, 3) и 80° (2, 4)

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , которые разлагаются на формальдегид и амин (аммиак) при воздействии растворителя или слабом нагревании. При гидролизе ГМТА, по нашему мнению, образуются аминометилированные продукты



Аминометильные производные при реакции с протоном фенола образуют карбоний-ионы, которые затем, взаимодействуя с фенолом, дают дibenзил- и трибензиламиносодержащие олигомеры по реакции Манниха [8]. В результате этой реакции происходит замена активного атома водорода, находящегося в *ортого*- и *пара*-положениях ароматического ядра на аминометильную группу.

Как известно [9], фенолы, имея кислотный характер, в присутствии воды диссоциируют с образованием иона водорода. Нами показано, что замена атома водорода в гидроксильной группе фенола на метильный радикал (использование анизола в качестве фенольного компонента) вызывает прекращение реакции, что проявляется и в резком замедлении процесса в щелочной среде, а также увеличении скорости реакции при повышении кислотности последней (рис. 5). По-видимому, при гидролизе ГМТА образуются также (в количестве ~1,5%) продукты, содержащие азометиновую группу  $-\text{CH}=\text{N}-$ , что обусловливает светло-желтую окраску олигомера.

Кроме основного процесса, протекающего с образованием азотсодержащих фрагментов, идет процесс побочный, связанный с реакцией *m*-крезола с формальдегидом с образованием метилольной группы (~0,7%) или простой эфирной связи.

Порядок реакции олигомерообразования, определенный по *m*-крезолу, оказался первым (рис. 6). Константа скорости реакции при оптимальных условиях ( $80^\circ$ ) равна  $1,93 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ , а энергия активации — 15,5 ккал/моль (температураный интервал  $60$ — $80^\circ$ ).

Тот факт, что реакция по *m*-крезолу имеет первый порядок, свидетельствует в пользу предложенного механизма: гидролиза на первой стадии

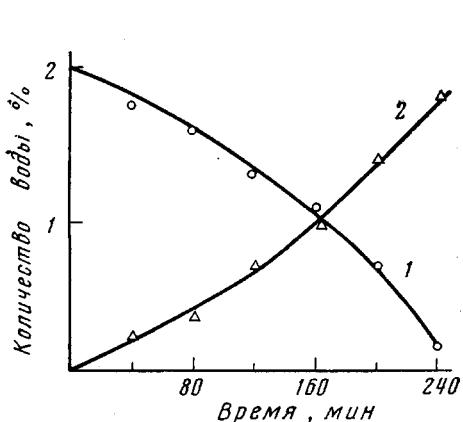


Рис. 4

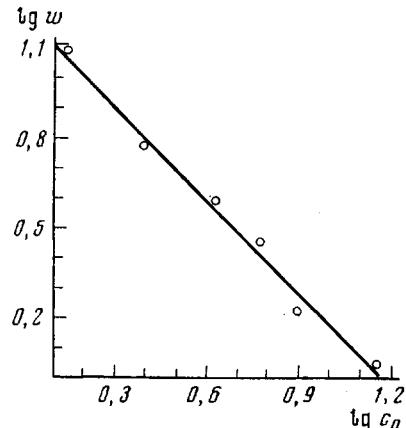


Рис. 6

Рис. 4. Изменение влагосодержания реакционной массы при проведении поликонденсации в расплаве:

1 — влагосодержание реакционной массы;  
2 — количество отогнанной воды

Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования от значения pH реакционной массы при поликонденсации ГМТА с *m*-крезолом в среде растворителя (этанола)

Рис. 6. Зависимость скорости реакции поликонденсации (сек $^{-1}$ ) от исходной концентрации *m*-крезола  $c_0$  (моль/л)

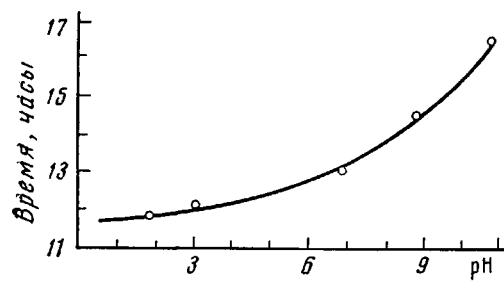


Рис. 5

ГМТА с образованием аминометилированного активированного продукта, причем эта стадия является самой медленной и определяет общий порядок реакции.

Таблица 3

Состав и свойства олигомеров, полученных в присутствии разных количеств воды

Количество воды, % от общего веса компонентов	Характеристика олигомеров			
	содержание свободного <i>m</i> -крезола, %	элементный состав, %		
		C	H	N
2	5,49	72,34	6,82	5,69
10	5,52	74,72	8,05	5,79
20	4,90	73,61	7,17	6,35
50	6,15	74,30	6,95	6,14
100	7,05	73,55	7,35	6,63

В работе использовали ГМТА технический (ГОСТ 1381-73), перекристаллизованный дважды из этанола; ГМТА сушили над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до постоянного веса; содержание основного вещества 99,5%, влаги — 0,02%.

*m*-Крезол — чистый (МРТУ-6-09-5624-68), сушили над поташем, перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 201,0—202,5°; содержание основного вещества 99,68%, влаги — 0,3%.

Синтез гексакрезольного олигомера проводили в течение 13 час. в среде растворителя (50 вес.%) при 80° и мольном соотношении ГМТА: *m*-крезол=0,25 : 1. Далее олигомер переосаждали дважды водой, вакуумировали ( $10^{-2}$  torr) и сушили до постоянного веса над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Характеристики олигомера приведены в табл. 2.

Турбидиметрическое титрование проводили дистиллированной водой из раствора олигомера в диоксане (30 мл раствора, рабочая концентрация — 0,008 г/мл) при температуре 25°.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт электроизоляционных  
материалов

Поступила в редакцию  
29 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. Redman, Пат. США 1442420, 1914; Chem. Abstrs, 10, 1011, 1916.
2. Д. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, стр. 315.
3. M. Koebner, Angew. Chemie, 46, 251, 1933.
4. T. Shono, J. Chem. Ind. Japan, 30, 1408, 1927.
5. T. Shono, J. Chem. Ind. Japan, 30, 1968, 1927.
6. Г. С. Петров, Л. С. Смуррова, Химич. пром-сть, 8, 11, 1949.
7. А. А. Ваншейдт, Труды 1 и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945.
8. B. Reichert, Die Mannich-Reaktion, Berlin, 1954.
9. В. А. Сергеев, Диссертация, 1970.