

54
A88

№11

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УЗБЕКСКОЙ ССР

ТАШКЕНТСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

М. А. ТАШХОДЖАЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ
В ОБЛАСТИ АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ
ОЛИГОМЕРОВ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ТИПА**

(Высокомолекулярные соединения — 075)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТАШКЕНТ — 1983

9

СК

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте элементо-органических соединений Академии наук СССР.

Научные руководители:

член-корреспондент АН СССР, профессор **Коршак В. В.**;
старший научный сотрудник к.х.н. **Сергеев В. А.**

официальные оппоненты:

1. доктор химических наук, профессор **Тилляев Р. С.**;
 2. Кандидат технических наук, доцент **Абдурашидов Т. Р.**
- Ведущее предприятие Всесоюзный Научно-исследовательский Институт Пластических масс.

Автореферат разослан 16 Марта 1968 г.

Защита диссертации состоится 10 мая 1968 г. на заседании совета Химико-технологического факультета ТашПИ.

Ваши отзывы и замечания просим направить по адресу: г. Ташкент, ул. Навои, 13, Ташкентский Политехнический институт.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке.

Ученый секретарь совета ТашПИ
к.т.н., доцент

Мамед
Гурович Б. М.

Центральная научная
БИБЛИОТ. КА
Академии наук Киргизской ССР

54
A88

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу полимеров на основе фенолформальдегидных олигомеров. Это прежде всего обусловлено тем, что такие полимеры находят все более широкое применение в различных областях техники, особенно в качестве термостойких материалов. Между тем, фенолформальдегидные полимеры на стадии получения резита и его применения имеют ряд существенных недостатков, которые весьма ограничивают их области применения.

Среди этих недостатков прежде всего необходимо отметить малую прочность резитов к ударным нагрузкам, а также выделение летучих веществ (воды, спирта, аммиака и т. д.) при химическом формировании изделия. Последнее обстоятельство весьма затрудняет химическое формирование изделий и обуславливает, наряду с высокой степенью шитости, низкую прочность полимеров к ударным нагрузкам.

В этой связи казалось целесообразным синтезировать ненасыщенные олигомеры фенолформальдегидного типа с целью получения в дальнейшем полимеров с трехмерной структурой путем реакции полимеризации.

Однако, в настоящее время развитие работ в этой области является крайне недостаточным, что, по-видимому, следует объяснить не только меньшей доступностью исходного сырья, но и тем, что исследователи при синтезе таких полимеров прежде всего ориентировались на монофункциональные мономеры. При полимеризации таких мономеров, особенно мономеров аллильного типа происходит образование полимеров с низким коэффициентом полимеризации. Эти особенности связаны с легкостью протекания во время полимеризации реакции передачи цепи, приводящих к обрыву цепи, что не позволяет многократно провести реакцию роста цепи.

В виду этого нам казалось целесообразным использовать для синтеза полимеров полифункциональные аллильные соединения, при применении которых следует ожидать образования высокомолекулярного соединения при меньшем количестве элементарных актов реакции роста цепи. При этом также можно было ожидать, что скорость образования продуктов с трехмерной структурой молекул будет пропорциональна функциональности исходных олигомеров, а реакции обрыва цепи будут играть меньшую роль.

В качестве объектов для исследования нами были выбраны аллильные производные фенолформальдегидных олигомеров новолачного и резольного типов.

Во всех случаях для синтеза исходных продуктов использовали методику, описанную Хердом, видоизменяя ее в каждом конкретном случае.

Было показано, что при получении полимеров за счет полимеризации при повышенных температурах или под влиянием перекисей О-аллильных фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа сначала наблюдается перегруппировка О-аллилзамещенных олигомеров в С-аллилзамещенные. При этом преимущественно образуются орто-С-замещенные олигомеры.

Ввиду этого нами перегруппировка была изучена отдельно. Перегруппировку О-аллилового эфира новолака осуществляли при температурах 180, 195, 210°. При этом скорость перегруппировки увеличивается с увеличением температуры, а энергия активации процесса составляет 13,5 ккал/моль.

Кинетика перегруппировки аллилового эфира новолака также была изучена и при помощи инфракрасной спектроскопии. При этом скорость образования фенольных ОН-групп определяли по изменению интегральной оптической плотности полосы валентных колебаний ОН фенольных групп относительно полосы валентных колебаний СН₂ групп у 2926 см⁻¹. Найденные значения находятся в хорошем соответствии с данными химических методов.

Несмотря на то, что О-аллилноволак при нагревании при температурах 160—180° полностью переходит в С-аллилноволак, последний весьма легко реагирует с формальдегидом с образованием неплавкого и нерастворимого продукта. Это еще раз указывает на то, что в обычных фенолформальдегидных олигомерах новолачного типа имеется большое количество бензольных ядер с 1, 2 или 1, 4 замещением. Эти дан-

ные также были подтверждены при помощи инфракрасной спектроскопии.

Кроме того, после перегруппировки в ИК спектре появляются две новые полосы у 875 и 775 см⁻¹, которые характеризуют внеплоскостное колебание СН бензольного кольца в 1, 2, 4; 1, 2, 4, 6 и 1, 2, 6-замещенных бензольных ядрах. Такое изменение в инфракрасном спектре при проведении перегруппировки указывает на то, что перегруппировка аллильной группы преимущественно идет в орто-положение.

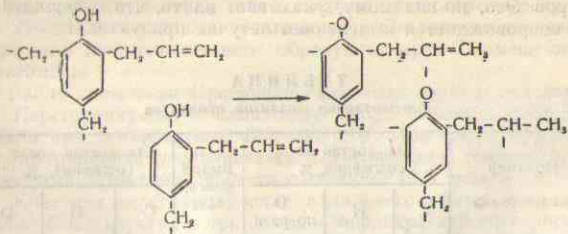
Полученный таким образом плавкий и растворимый С-аллилноволак при повышенных температурах в присутствии или в отсутствие перекисей образует полимеры трехмерного строения. При этом скорость образования трехмера прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2, что указывает на бирадикальный обрыв цепи и, следовательно, на свободнорадикальный процесс отверждения. Как видно из табличных данных, при отверждении аллилноволака практически не происходит изменения элементарного состава полимеров. Это, по-видимому, указывает на то, что отверждение не сопровождается выделением летучих продуктов.

ТАБЛИЦА
элементарных анализов продуктов

Полимер из новолака	Эл. состав до сжигания, %			Выход кокса, % %	Эл. состав после сжигания, %		
	С	Н	О по разн.		С	Н	О
1. Аллиловый эфир новолака	81,88	6,80	11,32	21,29	95,97	0,91	3,12
2. Перегруппиров. аллилноволак	79,96	7,12	12,92	26,44	95,80	0,99	4,71
3. С-аллилноволак, отвержденный с перекисью бензола при 180°С	80,61	7,29	12,10	24,15	94,91	1,00	4,09
4. С-аллилноволак отвержденный при 250°—1 час	80,13	6,98	12,88	22,34	94,88	0,99	4,13

Исследование отверждения С-аллилноволака при помощи ИК спектроскопии показало, что при действии повышенных температур в спектре постепенно уменьшаются полосы 3080 и 3020 см^{-1} , 995 и 915 см^{-1} и 1650 см^{-1} характеризующие соответственно СН-валентные колебания, внеплоскостные деформационные колебания СН и СН_2 и валентные колебания $-\text{C}=\text{C}-$ в группе $(-\text{CH}=\text{CH}_2)$. При этом также уменьшается полоса 3400 см^{-1} , характерная для валентных колебаний ОН фенольной группы и появляются полосы 2970, 2870 и 1380 см^{-1} , которые характеризуют соответственно асимметричные и симметричные валентные и симметричные деформационные колебания СН_2 группы.

На основании этих данных отверждение аллилноволака, по-видимому, в значительной степени происходит следующим образом:



Таким образом, отверждение С-аллилноволака происходит за счет миграционной сополимеризации С-аллильной группы и гидроксильной группы фенола. Для подтверждения такого механизма отверждения аллилноволака были синтезированы и аналогичным образом исследованы дейтерированные образцы аллилноволака. При полимеризации таких образцов в спектре, кроме аналогичных изменений, характерных для недейтерированных образцов аллилноволака, наблюдается появление новой полосы 2180 см^{-1} , которая соответствует валентному колебанию С-Д в $\text{СН}_2\text{D}$ -группе, что также подтверждает сделанный вывод отверждения С-аллилноволака за счет миграционной сополимеризации.

Такая же миграционная сополимеризация наблюдается при исследовании полимеризации аллилфенола при помощи спектров ядро-магнитного резонанса.

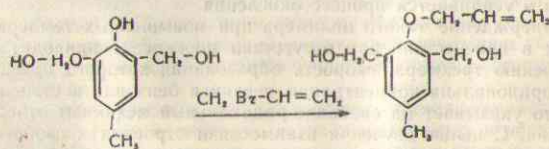
В отличие от аллилноволака аллилрезол является весьма реакционноспособным соединением и отверждается с большей скоростью при значительно более низких температурах. Это обусловлено тем, что при аллилировании резола метильные группы не затрагиваются и они преимущественно ответственны за отверждение продукта при температурах 140–160°.

Изучение инфракрасных спектров аллилрезола показало, что аллильная группа принимает участие в реакциях полимеризации начиная с 200° и выше. Кроме того, при отверждении аллилрезола не происходит перегруппировка аллильных групп, что, по-видимому, связано с жесткостью системы.

Как было показано ранее, при термообработке олигомеров на основе О-аллилноволака процессу их отверждения предшествует перегруппировка аллиловых эфиров и их отверждение является результатом полимеризации С-замещенных новолаков.

В этой связи казалось целесообразным синтезировать О-замещенные аллильные производные фенолформальдегидных олигомеров, перегруппировка которых затруднена, и изучить их полимеризацию.

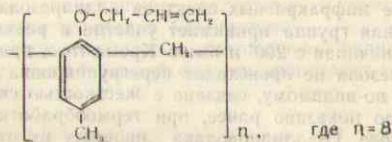
С этой целью нами впервые был получен аллиловый эфир 2, 6-ди(оксиметил)-*n*-крезола, синтез которого осуществляли по следующей схеме:



Интересной особенностью такого мономера является то, что образование трехмера на его основе может быть осуществлено путем одновременно протекающих реакций поликонденсации и полимеризации. Однако, нами этот процесс более подробно был исследован отдельно.

При поликонденсации 2, 6-ди(оксиметил)-*n*-крезола при температурах 160—180°C довольно быстро происходит исчезновение гидроксильных групп. Процесс является реакцией 2-го порядка, а найденная энергия активации реакции поликонденсации составляет 24,5 ккал/моль.

При этом аллильные группы не затрагиваются и образуется полимер с молекулярным весом порядка 1325, имеющий следующее строение:



В инфракрасном спектре полимера, полученного поликонденсацией 2, 6-ди(оксиметил)-*n*-крезола при температуре 160°, появляется полоса у 1060 см⁻¹, которая указывает на то, что при поликонденсации метилольных групп между фенольными ядрами образуются не только метиленовые (CH₂), но и метиленэфирные мостики. В аллилрезоле и аллилноволаке, где нет метиленэфирных мостиков, эти полосы отсутствуют.

Преобразование олигомера в трехмер происходит за счет полимеризации аллильных групп. При этом одновременно сокращается количество оставшихся концевых гидроксильных групп и усиливается процесс окисления.

Отверждение такого полимера при повышенных температурах в присутствии или отсутствии перекисей приводит к получению трехмера, скорость образования которого прямо пропорциональна концентрации перекиси бензоила в степени 1/2, что указывает на свободно-радикальный механизм отверждения. С целью изучения взаимосвязи строения и свойств, особенно термостойкости и теплостойкости, нами были также синтезированы полимеры на основе диаллилдана, сополимеры фенола и аллилфенола с формальдегидом. В последнем случае было показано, что реакционная способность С-аллилфенола при совместной его конденсации в присутствии фенола и формальдегида ниже, чем фенола.

Для оценки термостойкости и теплостойкости полимеров

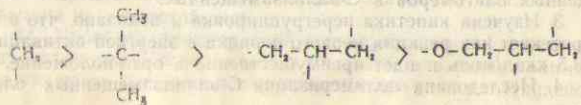
были использованы динамический термогравиметрический и термомеханический методы.

Все термогравиметрические испытания образцов проводились в атмосфере аргона с подъемом температуры до 900° в течение 60±3 минуты.

Было найдено, что все синтезированные полимеры трехмерного строения начинают интенсивно разлагаться при температурах 450—500°C, хотя потери веса у таких полимеров до 350—400°C гораздо меньше, чем у обычного новолака. Известно, что потери веса обычного новолака до температур 350—400°C преимущественно обусловлены деструктивными процессами и реакциями с участием гидроксильных групп, приводящих к образованию сшитых и выделению низкомолекулярных продуктов. Отверждением новолака за счет аллильных групп с исчезновением при этом гидроксильных групп, по-видимому, и можно объяснить меньшие потери веса полимеров при температурах до 350—400°C.

Однако, сшивка новолака за счет аллильных групп не приводит к увеличению способности таких полимеров к карбонизации. Это указывает на то, что, на процесс карбонизации фенолформальдегидных полимеров оказывает влияние не только степень сшитости полимера, но и природа сшивок. Это можно объяснить тем, что в рассматриваемом полимере с трехмерной структурой молекул сшивки за счет аллильных групп являются наименее термостойкими и, следовательно, они не могут быть ответственными за карбонизацию полимеров при повышенных температурах. При этом интересно отметить, что еще меньшей склонностью к карбонизации обладают полимеры, сшивка которых осуществлялась за счет полимеризации О-аллильных групп. В таком случае это можно объяснить образованием сшивок, обладающих еще более низкой термостойкостью и этерификацией фенольных гидроксильных групп, роль которых в карбонизации полимеров весьма существенна.

Таким образом, в рассматриваемых фенолформальдегидных резитах термостойкость групп, участвующих в образовании трехмерной сетки из фенольных ядер, уменьшается в следующей последовательности:



При исследовании термомеханических свойств полимеров на основе С-аллилволака выяснилось, что эффективность сшивки в полимерах, полученных полимеризацией при температуре 180°C в присутствии перекиси бензоила и при 250°C в отсутствие перекиси одинакова. Несколько иная картина наблюдается при рассмотрении термомеханических кривых различным образом отвержденных аллилрезолов. Так, если аллилрезол, отвержденный за счет метилольных групп при 180°C, начинает размягчаться уже при 140°C, то дополнительное отверждение такого полимера при 250°C как за счет метилольных групп, так и за счет полимеризации аллильных групп имеет температуру размягчения выше 250°C. Как было показано, при отверждении аллилрезола при 180°C аллильные группы не принимают участие в образовании трехмерной сетки. Образование при 180°C резита с низкой температурой размягчения, по-видимому, и можно объяснить пластифицирующим действием аллильных групп.

Из всех исследованных полимеров наименьшую деформацию имеет отвержденный при 250°C аллилрезол, что можно объяснить наибольшей степенью сшитости.

Термомеханические исследования показали, что наличие аллильных групп при отверждении олигомеров фенолформальдегидного типа приводит к снижению температуры размягчения. Однако, увеличение количества метиленовых групп (на примере аллилрезола) позволяет проводить химическую модификацию фенолформальдегидных полимеров без существенного снижения температуры размягчения резитов.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы аллилзамещенные фенолформальдегидные олигомеры новолачного и резольного типов, на основе которых получены полимеры с трехмерной структурой различного строения.

2. Показано, что процессу перехода аллилзамещенных олигомеров фенолформальдегидного типа в полимеры трехмерного строения, под влиянием перекисей или повышенной температуры, предшествует перегруппировка О-аллилзамещенных олигомеров в С-аллилзамещенные.

3. Изучена кинетика перегруппировки и показано, что она протекает как реакция первого порядка с энергией активации 13,5 ккал/моль и идет преимущественно в орто-положение.

4. Исследована полимеризация С-аллилзамещенных оли-

гомеров под влиянием перекисей или под действием повышенной температуры и показано, что этот процесс происходит по свободнорадикальному механизму.

5. Найдено, что отверждение С-аллилволаков происходит за счет миграционной сополимеризации аллильной группы с гидроксильной группой фенола; механизм отверждения также подтвержден путем исследования дейтерированных образцов.

6. Впервые синтезирован О-аллиловый эфир 2, 6-ди(оксиметил)-*п*-крезола.

7. Изучена кинетика поликонденсации аллилового эфира 2, 6-ди(оксиметил)-*п*-крезола и показано, что процесс является реакцией 2-го порядка с энергией активации 24,5 ккал/моль.

8. Найдено, что при поликонденсации аллилового эфира 2, 6-ди(оксиметил)-*п*-крезола при температурах 160—180° происходит образование полимера, содержащего метиленэфирные мостики; при этом перегруппировки и полимеризации аллильных групп не наблюдается.

9. Показано, что при дальнейшем повышении температуры происходит разложение метиленэфирных мостиков и образование полимера трехмерного строения за счет полимеризации аллильных групп.

10. Изучена поликонденсация диаллилдиана с параформом и исследовано отверждение полученных олигомеров и показано, что полимеры на основе диаллилдиана по своей термостойкости занимают промежуточное положение между полимерами на основе С-аллилволаков и полимерами 2, 6-ди(оксиметил)-*п*-крезола.

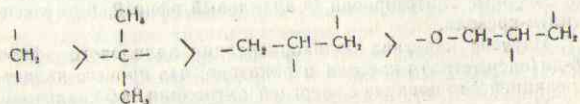
11. Исследованы инфракрасные спектры О-аллилзамещенных фенолформальдегидных олигомеров и показано их изменение в процессе отверждения и термодеструкции полимеров.

12. Изучены термомеханические свойства полимеров и сополимеров и показано, что теплостойкость полимеров (размягчение), сшитых аллильными группами, ниже, чем у фенолформальдегидных полимеров, сшитых метиленовыми группами.

13. Установлено, что при одновременном наличии аллильных и метиленовых групп последние оказывают наибольшее влияние на теплостойкость.

14. Проведен динамический термогравиметрический анализ полимеров и сополимеров и показано, что такие полимеры являются довольно термостойкими продуктами. Найдено,

что термостойкость шитых полимеров на основе аллила-
мещенных олигомеров фенолформальдегидного типа зависит
от природы шивок и уменьшается в следующей последова-
тельности:



По теме диссертации опубликованы
следующие работы:

1. М. А. Ташходжаева, В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. И. Ко-
марова. Пластические массы 1, 1967, стр. 19.
2. М. А. Ташходжаева, В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. И. Ко-
марова. Пластические массы 2, 1967, стр. 20.
3. Тезисы докладов на конференции молодых ученых ИНЭОС,
Москва, 1966 г.

Работа доложена на конференции молодых ученых
ИНЭОС, Москва, 1966 г.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Кыргызской ССР

Сдано в набор 4.III-1968 г. Подписано к печати 13.III-1968 г.
P-01587. Объем 0,75 п. л. Заказ № 917. Тираж 250.

Типография № 8 Госкомитета Совета Министров УзССР по печати
Ташкент, ул. Червякова, 66.