

УДК 66.095.26

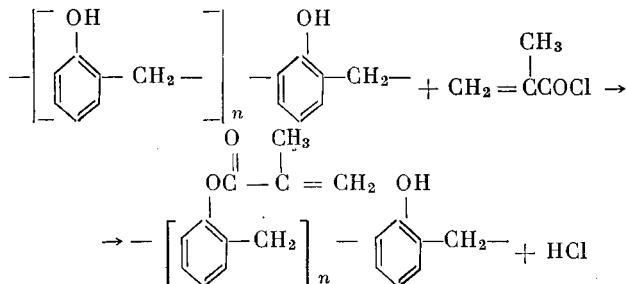
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННОГО СЛОЖНОГО ЭФИРА
НОВОЛАЧНОЙ СМОЛЫ**

Ю. С. Липатов, А. Я. Цыбулько, Т. Э. Липатова

Ценные свойства феноло-формальдегидных смол известны давно и определяют широкое их использование в различных отраслях промышленности. Однако некоторые недостатки этих смол приводят к необходимости их химической модификации и этому вопросу посвящено большое число работ (см., например, [1]).

Целью настоящей работы являлось получение модифицированной новолачной смолы, содержащей двойные связи, благодаря чему смола должна была приобрести способность отверждаться при нагревании без добавок ведущих, способствующих отверждению. Таким образом, при отверждении смолы по полимеризационному механизму можно избежать выделения низкомолекулярных продуктов, которые образуются при отверждении по поликонденсационному механизму, что приводит к нарушению монолитности структуры и снижению механической прочности образцов. Одновременно можно ожидать, что усадка при полимеризации такой модифицированной смолы будет очень мала, что характерно для полимеризации олигомеров [2].

Нами была проведена модификация новолачной смолы этерификацией хлорангидридом метакриловой кислоты (ХАМК) фенольных гидроксильных групп смолы по схеме:



В результате был получен сложный эфир новолачной смолы и метакриловой кислоты и исследована его способность к полимеризации и со-полимеризации с винильными мономерами.

В качестве исходного продукта для модификации нами была взята новолачная смола марки 113-П-3, содержащая 13,36% гидроксильных групп (определен по Верлею). ХАМК был получен из метакриловой кислоты и треххлористого фосфора по методике [3]. Получение эфира новолака и метакриловой кислоты проводили в растворе в пиридине, так как пиридин связывает HCl, выделяющийся при реакции, и является хорошим растворителем смолы. Реакцию проводили в трехгорлой колбе

с механической мешалкой. Навеску новолачной смолы растворяли в пятикратном по весу количестве пиридина. Раствор охлаждали льдом и в охлажденный раствор постепенно по каплям прибавляли ХАМК до избытка в 10% против стехиометрического соотношения реагирующих веществ.

Чтобы избежать полимеризации ХАМК в реакционную смесь добавляли гидрохинон и реакцию вели при непрерывной продувке азотом. После окончания подачи ХАМК реакционную смесь перемешивали в течение 4—5 час., оставляли стоять при комнатной температуре на 16 час. и выливали в 0,1 н. соляную кислоту, охлажденную водой со льдом. Выпавший осадок тщательно отфильтровывали на бумажном фильтре, промывали 0,1 н. соляной кислотой, 10%-ным раствором соды и большим количеством дистиллированной воды. Промытый осадок высушивали в течение 5 час. при 50°, а затем экстрагировали этанолом для удаления низкозамещенной новолачной смолы и сушили в вакууме до постоянного веса. Выход модифицированной новолачной смолы составлял 75—80% по отношению к взятому для реакции новолаку.

Полученный продукт растворим в бензиловом спирте и диметилформамиде. Продукт реакции анализировали химическим путем и при помощи ИК-спектров в области частот 700—1900 см^{-1} , снятых на спектрофотометре ИКС-14 с призмой из NaCl. Для снятия ИК-спектров продукт спрессовывали с KBr в виде пластинок. В спектрах продукта реакции имеется полоса 1735 см^{-1} , характерная для валентных колебаний групп C=O, входящих в сложноэфирную группировку. Были сняты также ИК-спектры продуктов омыления модифицированной новолачной смолы 0,5 н. спиртовым раствором KOH при кипячении. В спектрах продукта омыления полоса поглощения в области 1735 см^{-1} отсутствует, что подтверждает наличие сложноэфирных групп в модифицированной смоле и их разрушение при омылении.

В этифицированной смоле методом ИК-спектроскопии было определено содержание метакрильного остатка (в мол. %). В качестве полос поглощения, по которым вели расчет состава этифицированной смолы, были выбраны следующие: 1735 см^{-1} , характерная для полиметилметакрилата и 1600 см^{-1} , характерная для новолака (валентные колебания C=C бензольного кольца). Для определения составов модифицированного новолака была построена рабочая кривая зависимости $\lg (I_1 / I_2)$ от молярного состава механической смеси новолака с полиметилметакрилатом; здесь I_2 — интенсивность полосы поглощения 1735 см^{-1} , I_1 — интенсивность полосы поглощения 1600 см^{-1} , характерной для новолака. Для модифицированного новолака рассчитывали отношения интенсивностей этих же полос и по рабочей кривой находили содержание метакрилатного остатка в модифицированном новолаке. Он был равен 35—37 мол. %, что соответствует 54—59%-ному замещению фенольных гидроксилов смолы. Этерификация смолы подтверждается также уменьшением числа гидроксильных групп в смоле, определенном по Верлею, по сравнению с исходной смолой. В исходном и модифицированном новолаках содержится соответственно 13,36 и 5,8—6,35% гидроксильных групп. Исходя из этого, в модифицированном новолаке соотношение гидроксильных и эфирных групп составляет 43,5—47,5 и 56,5—52,5%, что хорошо согласуется с результатами определения степени замещения по ИК-спектрам.

Нами были исследованы некоторые свойства модифицированного новолака. Была установлена возможность его полимеризации в бензиловом спирте и диметилформамиде при 60° под действием 0,2% перекиси бензоила. Это позволило убедиться в том, что двойные связи акрилатных остатков способны реагировать друг с другом по радикальному механизму.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, погруженных в термостат. Перед проведением реакции раствор в течение часа продували азотом. Концентрация модифицированного новолака в растворителе была 20 вес. %. Время полимеризации составляло от 10 до 20 час. После реакции реакционную смесь выливали в ацетон и полученный осадок сушили в вакууме до постоянного веса. Для снятия ИК-спектров полученный продукт прессовали в виде пластинок с KBr. Концентрация полимера в смеси с KBr составляла 2%.

За характеристику полученного продукта была выбрана его ненасыщенность. Ненасыщенность характеризовали по отношению интенсивностей полос поглощения: 1630 см^{-1} , характерной для валентных колеба-

ний С=С несопряженной связи, и 1735 см^{-1} , характерной для группы С=О. Способ расчета относительной ненасыщенности, который мы применяли, был предложен в работе [4]. Результаты определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение ненасыщенности продуктов полимеризации
модифицированной новолачной смолы

Образец, №	Ненасыщенность	Растворитель	Время реакции, часы
Исходный	0,5	—	—
1	0,40	Диметилформамид	10
2	0,38	То же	18
3	0,24	»	20
4	0,34	Бензиловый спирт	18

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что с увеличением времени полимеризации ненасыщенность получаемого продукта падает. Способность смолы к гомополимеризации позволяет сделать вывод, что ненасыщенные связи в модифицированной смоле будут реакционноспособны также в реакциях сополимеризации.

Сополимеризацию модифицированной смолы проводили таким же образом, как и гомополимеризацию. В качестве сомономеров были выбраны стирол и акрилонитрил. Сополимеризацию проводили в двух растворителях — диметилформамиде и бензиловом спирте при разных соотношениях взятых для реакции сомономеров. Для полученных продуктов также были определены относительная ненасыщенность сополимера и его выход.

Сополимеры модифицированной смолы со стиролом из реакционной смеси выделяли высаживанием дистиллированной водой; осадок сушили при нагревании до 80° . Высушенный продукт экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета для удаления возможно образующегося гомополимера стирола и сушили в вакууме до постоянного веса. Для выделения сополимера с акрилонитрилом продукт реакции, после осаждения его из реакционной смеси водой и сушки, экстрагировали ацетоном и сушили до постоянного веса. Результаты опытов по сополимеризации сведены в табл. 2, где указаны весовые соотношения сомономеров в исходной смеси, условия реакции и характеристики продуктов.

Таблица 2

Сополимеризация

Образец (модифицированная смола : мономер)	Ненасыщенность	Растворитель	Время реакции, часы	Выход, %
Исходный новолак	0,5	—	—	—
Сополимер со стиролом (1 : 3)	0,35	Диметилформамид	46	47,9
То же (2 : 1)	0,4	Бензиловый спирт	18	46,1
Сополимер с акрилонитрилом (3 : 2)	0,238	Диметилформамид	70	33,4
То же (1 : 4)	0,270	Бензиловый спирт	50	30,0

Данные табл. 2 отчетливо показывают протекание реакции сополимеризации, поскольку при этом расходуются двойные связи модифицированного новолака. Это следует также и из приводимых ниже данных об экстракции продуктов отверждения сополимеров.

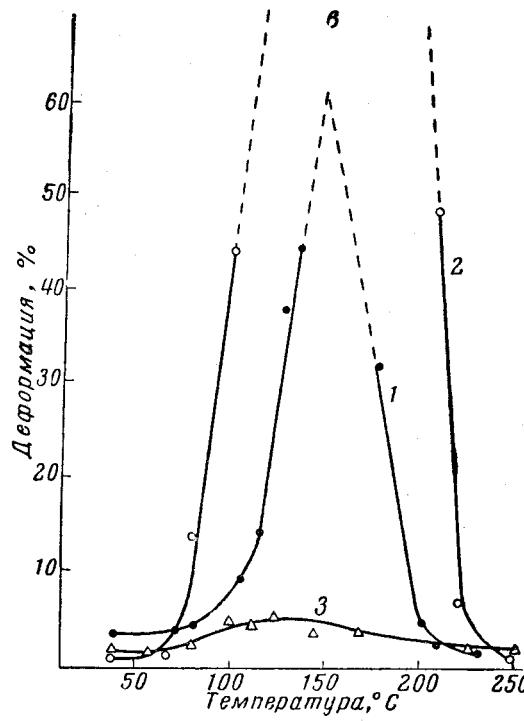
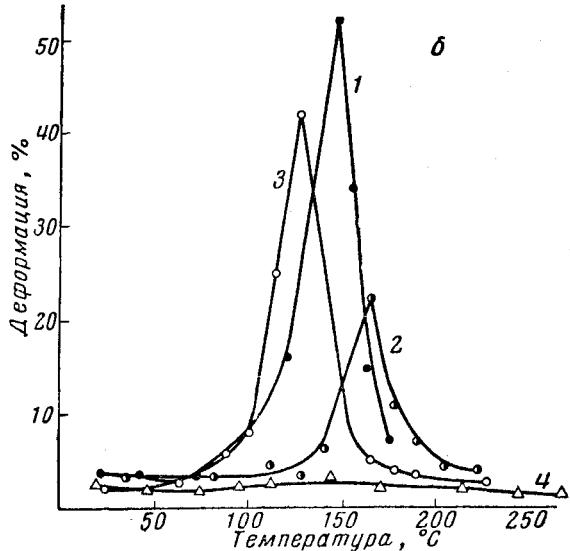
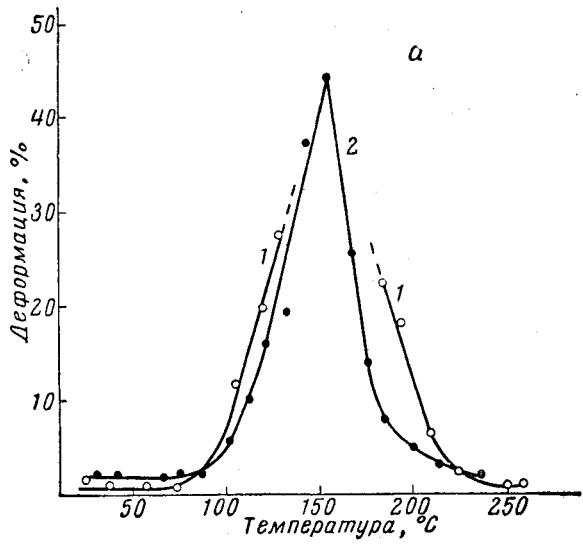
Результаты опытов по сополимеризации и раздельной полимеризации в присутствии инициаторов позволили предположить, что двойные связи модифицированного новолака являются достаточно реакционноспособными и могут взаимодействовать друг с другом при термической полимеризации, т. е. при формировании под давлением. При этом должны образовываться монолитные трехмерные структуры, подобно получающимся из

ненасыщенных олигомеров типа полиэфиров. Для исследования протекания таких реакций нами был выбран термомеханический метод, применявшийся неоднократно для исследования отверждения фенольных, эпоксидных и других смол [5]. Образцы модифицированной смолы и продуктов ее полимеризации и сополимеризации для термомеханических исследований формовали в пресс-форме при комнатной температуре и давлении $\sim 1 \text{ кГ/см}^2$.

На рисунке, а приведены термомеханические кривые модифицированного новолака и продукта его полимеризации в диметилформамиде. Из кривой 1 рисунка, а видно, что при нагревании модифицированная смола переходит в вязкотекучее состояние и наблюдается резкий рост деформируемости. Однако дальнейшее повышение температуры в ходе снятия термомеханической кривой приводит к резкому уменьшению деформируемости, что указывает на отверждение смолы при нагревании. Термомеханическая кривая образца, полученного после полимеризации смолы (кривая 2), характеризуется максимумом при температуре $\sim 150^\circ$ и значительно меньшей деформируемостью в максимуме по сравнению с деформируемостью исходной модифицированной смолы. Это говорит о том, что предварительная полимеризация смолы дает начало образованию сильно разветвленного полимера, что облегчает его последующий переход в трехмерную сетку при нагревании. На рисунке, б представлены термомеханические кривые образцов сополимера смолы со стиролом (кривая 1), сополимера с акрилонитрилом, полученного в диметилформамиде (кривая 2) и в бензиловом спирте (кривая 3). В этом случае кривые также характеризуются наличием максимума деформируемости в области температур $120-160^\circ$, указывающим на то, что в этой области температур происходит отверждение образцов. Максимум деформируемости (или температура начала отверждения) образца сополимера с акрилонитрилом, полученного в растворе в бензиловом спирте, лежит при более низкой температуре, что может быть связано с большим содержанием двойных связей в этом сополимере (табл. 2).

Для точного решения этого вопроса необходимо знать состав сополимеров. Исследование составов сополимеров в зависимости от условий реакции в настоящее время нами проводится. Повторное снятие термомеханических кривых для сополимера с акрилонитрилом (кривая 4, рисунка, б) показало, что образцы являются отверженными, что отчетливо видно из хода кривой. Это было проверено также экстракцией отверженных образцов, полученных после снятия термомеханических кривых. Содержание веществ, экстрагируемых диметилформамидом при $20-35^\circ$ из отверженных образцов сополимера с акрилонитрилом, либо равно нулю, либо незначительно (меньше 3%). В случае образцов сополимера со стиролом содержание таких веществ также очень мало (меньше 1%). При экстракции тем же растворителем продукта полимеризации модифицированной смолы извлекается всего $\sim 0,03\%$. Таким образом, приведенные результаты экстракции показывают, что полученные полимеры способны отверждаться с образованием трехмерной структуры.

Большой интерес представляет способность модифицированной новолачной смолы совмещаться с продуктом катализитической полимеризации полиэфиракрилата диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)фталата [6]. Образцы, сформованные из смеси компонентов (70 вес. % смолы и 30 вес. % продукта полимеризации полиэфира) при 160° и давлении 1 кГ/см^2 , характеризуются термомеханической кривой, представленной на рисунке, в (кривая 1). Экстракцией образца диметилформамидом после снятия термомеханической кривой извлекается $\sim 0,03\%$. Это показывает, что при нагревании смеси происходит сополимеризация компонентов с образованием полимера трехмерной структуры, что подтверждается термомеханической кривой (рисунок в, кривая 3). Образцы, сформованные из смеси 85 % смолы и 15 % полимера, дают термомеханическую кривую 2 (рису-



Термомеханические кривые: а — образцов модифицированного новолака:

1 — до полимеризации; 2 — после полимеризации;

б — сополимеров модифицированной новолачной смолы с винильными мономерами:

1 — сополимер со стиролом, 2 — сополимер с акрилонитрилом, полученный в растворе в диметилформамиде, 3 — то же, в растворе в бензиловом спирте, 4 — повторно снятая кривая образца 2;

в — образцов, сформованных из смесей модифицированной смолы и полимера диметакрилат-(бис-триэтилен-гликол)фталата:

1 — 85% смолы и 15% полимера, 2 — 70% смолы и 30% полимера, 3 — 85% смолы и 15% полимера, формование при 160—190° в течение фазы

иок, в). Сопоставление термомеханических кривых показывает, что в обоих случаях имеет место отверждение. Однако при меньшем содержании полимера, полученного при катализитической полимеризации полиэфира, начало вязкотекучей деформации наблюдается при более низкой температуре вследствие меньшей вязкости смеси, и деформируемость в максимуме значительно выше. Возможность совместного отверждения фенольной модифицированной смолы и продукта катализитической полимеризации ненасыщенного полиэфира представляет большой интерес с точки зрения получения полимеров с новыми свойствами.

Выводы

1. Описано получение сложного эфира новолачной смолы и метакриловой кислоты и установлена возможность его радикальной полимеризации.

2. Исследована возможность сополимеризации сложного эфира новолачной смолы со стиролом и акрилонитрилом и исследованы некоторые свойства полученных сополимеров.

3. Термомеханическим методом и методом экстракции установлено, что продукты полимеризации и сополимеризации модифицированной новолачной смолы способны при нагревании переходить в неплавкое нерасторимое состояние, указывающее на образование полимера трехмерной структуры.

4. Показана возможность совместного отверждения модифицированной новолачной смеси с продуктами катализитической полимеризации ненасыщенных полиэфиров, в ходе которого происходит образование трехмерного сополимера.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
5 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений (под ред. В. В. Коршака), Изд. АН СССР, 1959, вып. 1, стр. 580.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 870.
- J. Rehberg, T. Dixon, F. Fisher, J. Amer. Chem. Soc., 67, 209, 1945.
- Т. Э. Липатова, В. А. Будникова, Докл. АН БССР, 7, 534, 1963.
- Г. Л. Слонимский, В. А. Кагин, Л. И. Голубенкова, Докл. АН СССР, 93, 314, 1953; Г. Л. Слонимский, Б. М. Коварская, С. И. Клац, Коллоидн. ж., 16, 295, 1954; Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
- Т. Э. Липатова, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 148, 353, 1963.

POLYMERIZATION OF THE UNSATURATED NOVOLAC ESTER

Yu. S. Lipatov, A. Ya. Tsybulko, T. E. Lipatova

Summary

The synthesis of an ester of novolac resin and methacrylic acid has been described. The product is a modified resin containing 56—52% ester groups, as determined by chemical analysis and IR spectroscopy. It has been found that the unsaturated ester can be polymerized in solution in the presence of benzoyl peroxide and in bulk by heating to about 150°. On polymerization in solution a soluble polymer is formed, containing a certain amount of double bonds, whereas polymerization in bulk yields an insoluble three-dimensional polymer. The possibility of copolymerization of the modified resin with styrene and acrylonitrile has also been investigated. A thermomechanical study of the copolymers has been carried out and it has been found that heat treatment causes their hardening. It has also been shown that co-hardening of the modified resin can take place with the products of the catalytic polymerization of dimethacrylate-(bis-triethyleneglycol)phthalate.