

УДК 541.64 + 678.62

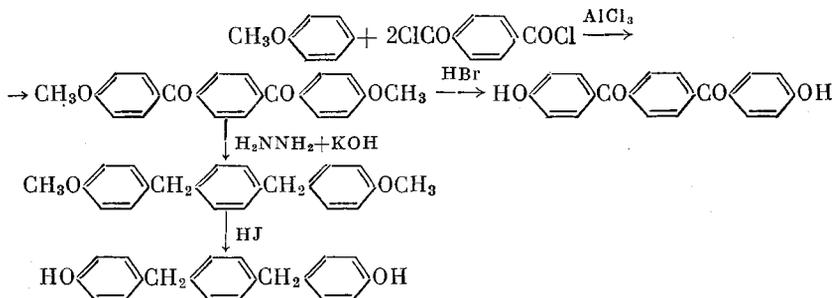
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ 1,4-бис-(*n*-ОКСИБЕНЗИЛ)-  
БЕНЗИЛА И 1,4-бис-(*n*-ОКСИБЕНЗОИЛ)БЕНЗОЛА  
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ \***

**Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак, В. А. Сергеев,  
З. Чапка**

Ранее [1] нами было рассмотрено влияние полиметиленовой цепочки между оксифенильными ядрами в исходных бис-фенолах на физико-механические свойства и термостойкость шптых полимеров. Оказалось, что полученные полимеры имеют лучшие физико-механические показатели по сравнению с обычными фенол-формальдегидными полимерами, но при нагревании до 500° и выше имеют большие потери веса.

Казалось целесообразным получить и исследовать полимеры на основе таких бис-фенолов, в которых между оксифенильными ядрами имеются ароматические участки.

В качестве исходных продуктов нами были использованы 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензол и 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензол. бис-Фенолы синтезировали по следующей схеме:

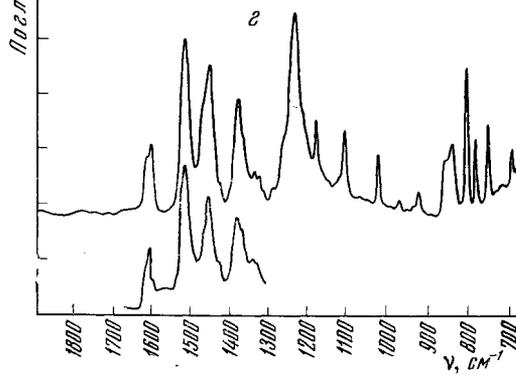
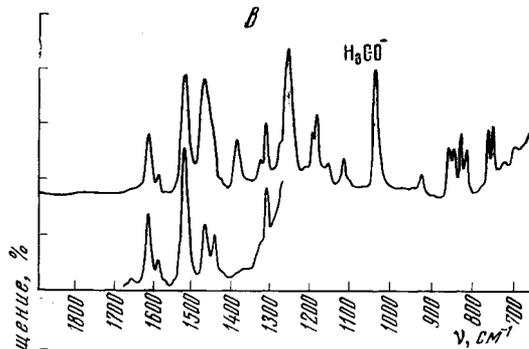
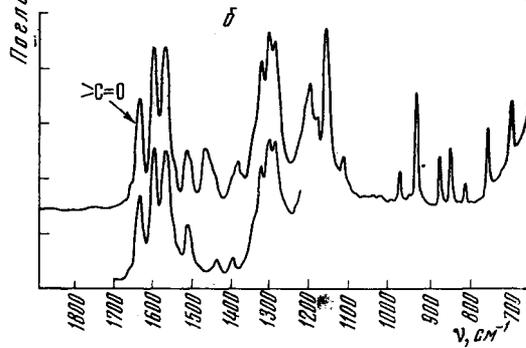
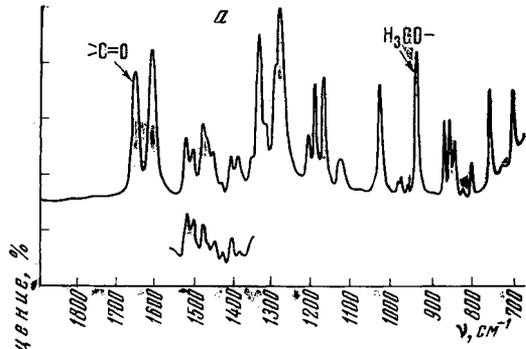


1,4-бис-(*n*-Метоксибензоил)бензол получали обработкой избытком анизольного дихлорангидрида терефталевой кислоты в присутствии безводного  $\text{AlCl}_3$  с выходом неочищенного продукта 71% от теоретич. После перекристаллизации из уксусной кислоты, диоксиана или смеси хлороформа с этиловым спиртом продукт плавится при 238—239°. По литературным данным [2], т. пл. 236—239°.

1,4-бис-(*n*-Оксибензоил)бензол получали деметилированием 1,4-бис-(*n*-метоксибензоил)бензола при помощи бромистоводородной кислоты в растворе в ледяной уксусной кислоте с количественным выходом. После перекристаллизации из смеси пропилового спирта с водой и сушки при 120° т. пл. равнялась 299—300,5° по литературным данным [3], т. пл. 298—299°.

Восстановление карбонильных групп в 1,4-бис-(*n*-метоксибензоил)бензоле производили методом Кижнера, несколько измененным Хуанг-Минлоном [4]. Выход 1,4-бис-(*n*-метоксибензил)бензола — 71% от теоретич. После перекристаллизации из

\* 2-е сообщение из серии «Термореактивные полимеры».



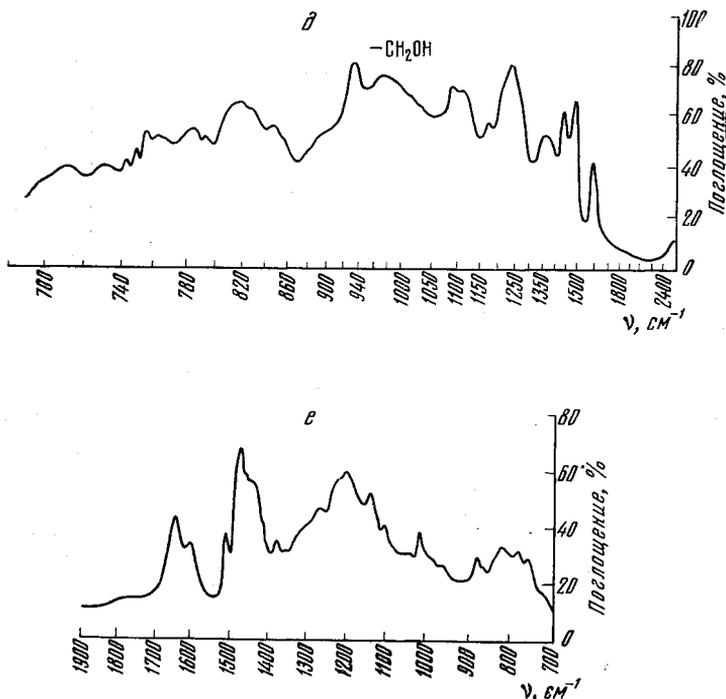


Рис. 1. ИК-спектры поглощения:

*a* — 1,4-бис-(*n*-метоксибензоил)бензола, *б* — 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола, *в* — 1,4-бис-(*n*-метоксибензил)бензола, *г* — 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола, *д* — не отвержденного полимера из 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола, *е* — отвержденного полимера из 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола

метанола и последующей перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. равнялась 95—96°.

Найдено, %: С 82,75; Н 6,96.  $C_{22}H_{22}O_2$ . Вычислено, %: С 82,99; Н 6,96.

Деметилирование 1,4-бис-(*n*-метоксибензил)бензола осуществляли при помощи йодистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Выход неочищенного продукта ~100%. После перекристаллизации из ксилола с последующей двукратной перекристаллизацией из смеси пропилового спирта с водой т. пл. равнялась 188—189,5°.

Найдено, %: С 82,51; Н 6,44; ОН 12,3 (по Верлею),  $C_{20}H_{18}O_2$ . Вычислено, %: С 82,73; Н 6,25; ОН 11,7.

На рис. 1, *a* — *г* приведены ИК-спектры поглощения 1,4-бис-(*n*-метоксибензоил)бензола, 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола, 1,4-бис-(*n*-метоксибензил)бензола и 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола. Из спектров видно, что полоса поглощения в области 1020—1040  $см^{-1}$ , характерная для валентных колебаний метоксильных групп, имеется в спектрах 1,4-бис-(*n*-метоксибензил)бензола (рис. 1, *a*) и 1,4-бис-(*n*-метоксибензил)бензола (рис. 1, *в*). При деметилировании эта полоса исчезает, как видно из рис. 1, *б* и *г*.

Восстановление карбонильных групп по Кижнеру также проходит успешно, так как полоса поглощения карбонильной группы (1640—1650  $см^{-1}$ ), характерная для 1,4-бис-(*n*-метоксибензоил)бензола (рис. 1, *a*), исчезает при переходе к 1,4-бис-(*n*-метоксибензил)бензолу (рис. 1, *в*).

Полученные бис-фенолы нерастворимы в воде. 1,4-бис-(*n*-Оксибензил) бензол хорошо растворим в спирте, а 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензол плохо растворим в спирте, но хорошо растворим в диметилформамиде. Поэтому поликонденсацию 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола с формальдегидом в присутствии аммиака проводили в среде *n*-пропилового спирта, а поликонденсацию 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола — в диметилформамиде. В табл. 1 приведены свойства полученных полимеров.

Для получения образцов полимеры переводили в неплавкие и нерастворимые продукты термообработкой при 130° до каучукоподобного состояния с последующим прессованием при 180°. Образцы представляют собой хрупкие продукты, в которых содержание растворимой в ацетоне части не превышает 3—5%.

Таблица 1

## Свойства полимеров

Исходный бис-фенол	Время желатинизации (мин.) при				Элементарный состав отвержденных продуктов, %	
	120°	135°	150°	170°	С	Н
<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(O)cc3</chem>	18	8,5	4,5	1,75	72,54	5,22
<chem>Oc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)Cc3ccc(O)cc3</chem>	10	3,0	2,5	1,75	79,82	6,14

На рис. 1, *д* и *е* приведены ИК-спектры поглощения полимеров, полученных из 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола, до и после отверждения. Как видно из этих спектров, интенсивность поглощения в области  $1000\text{ см}^{-1}$ , характерная для метилольных групп, резко уменьшается при отверждении полимеров.

Для оценки термостойкости полимеров были использованы термомеханический и термогравиметрический методы. На рис. 2 приведены термомеханические кривые отвержденных полимеров и для сравнения приведены аналогичные кривые отвержденного фенолформальдегидного полимера (кривая 3). Из этого рисунка видно, что полимеры весьма термостойки и резкое увеличение деформации наблюдается при  $450^\circ$  у полимера из 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола и при  $500^\circ$  у полимера из 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола.

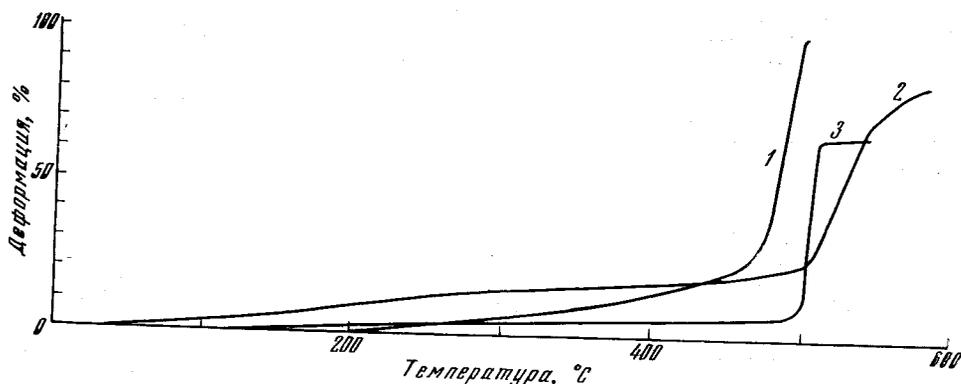


Рис. 2. Термомеханические кривые:

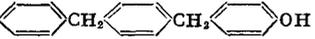
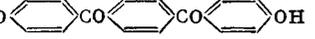
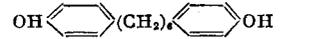
1 — полимера на основе 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола, 2 — полимера на основе 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола, 3 — полимера на основе фенола

На рис. 3 приведены потери веса отвержденных полимеров на основе 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола и 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола и для сравнения приведены также потери веса отвержденного фенолформальдегидного полимера. Нагревание образцов до  $900^\circ$  осуществляли в течение 65—70 мин. в атмосфере инертного газа.

Из рис. 3 видно, что потери веса у всех полимеров почти одинаковы и при  $900^\circ$  они не превышают 45%. По сравнению с фенолформальдегидным полимером и полимером на основе 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола, несколько большие потери веса при  $350\text{—}400^\circ$  наблюдаются у полимера из 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола.

Результаты термообработки полимеров на основе 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола и 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола до  $900^\circ$  в среде азота приведены в табл. 2. В этой таблице для сравнения приведены результаты

## Термическая обработка полимеров

Опыт, №	Исходный бис-фенол	Количество твердого остатка, %	Количество жидкости, %	Количество газа, мл/г	Состав полимера, %				Выход углерода, %*
					до термообработки		после термообработки		
					С	Н	С	Н	
1	HO-  -OH	53,3	24,0	334	79,82	6,14	95,77	1,05	64,0
2	HO-  -OH	58,5	22,0	358	72,54	5,22	97,56	0,45	78,9
3	Полимер на основе фенола и формальдегида	57,6	19,3	395	78,0	5,90	95,26	0,68	70,4
4	OH-  -OH	26,2	63,3	180	80,42	7,88	97,65	0,69	32,0

\* Выход углерода определяли по формуле:  $x = g \cdot b/a$ , где  $a$  — содержание углерода в полимере до термообработки, %;  $b$  — содержание углерода в полимере после термообработки, %;  $g$  — количество твердого остатка (кокса), %.

аналогичной термообработки фенолформальдегидного полимера и полимера на основе 1,6-бис-(*n*-оксибензил) гексана.

Из табл. 2 видно, что выходы твердого остатка, жидкости и газа при термообработке полимеров на основе 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола (опыт 1), 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола (опыт 2) и фенола (опыт 3)

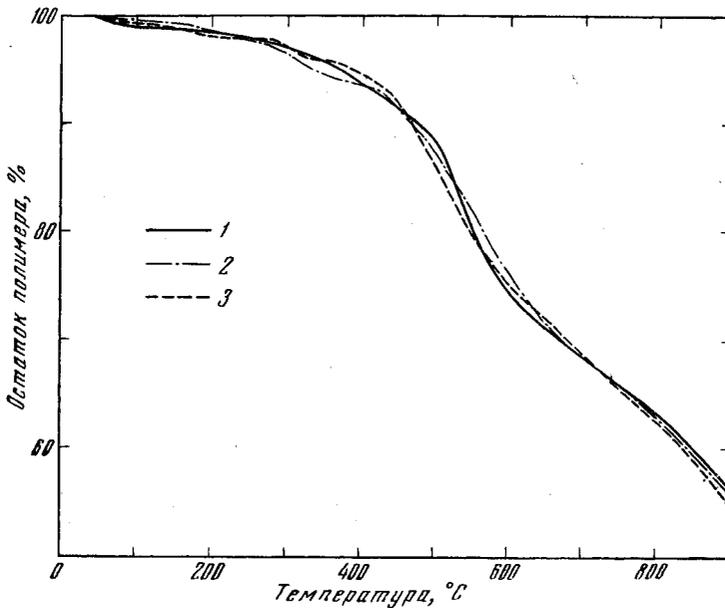


Рис. 3. Изменение веса полимеров при их нагревании до 900°:

1 — полимер из 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола, 2 — полимер из 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола, 3 — полимер из фенола

близки между собой, но выходы углерода при этом различны. Так, в случае полимера из 1,4-бис-(*n*-оксибензил)бензола выход углерода составляет 64,0%, а из 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола — 78,9%.

Эти результаты, по-видимому, можно объяснить различной степенью сшивки полимеров.

При получении полимера из 1,4-бис-(*n*-оксибензоил)бензола и формальдегида в щелочной среде карбонильные группы такого бис-фенола не

участвуют в поликонденсации при 150—180°. Дальнейшее повышение температуры термообработки полимера, вероятно, сопровождается поликонденсационными процессами за счет карбонильных групп *бис*-фенола. Такая реакция происходит, по-видимому, при температурах 300—400° и этой реакцией можно объяснить наибольшие потери веса в этом интервале у полимера из 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзоил)бензола по сравнению с фенолформальдегидным полимером и полимером из 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзил)бензола (рис. 3). Следовательно, полимер из 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзоил)бензола до температуры его пиролитического разложения является более спитым, чем полимер на основе 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзил)бензола и фенола. Этим, по-видимому, и можно объяснить различные выходы углерода при пиролизе таких полимеров.

По сравнению с полимером из 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзил)бензола, полимер из 1,6-*бис*-(*n*-оксифенил)гексана с низким выходом образует твердый остаток при его термообработке до 900° (см. табл. 2, опыт. 4). Эти данные показывают, что *n*-фениленовые ядра в трехмерной сетке, в отличие от полиметиленового (гексанового) участка, склонны преимущественно к уплотнению при термообработке полимеров до 900°.

### Выводы

1. Описаны 1,4-*бис*-(*n*-метоксibenзил)бензол и 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзил)бензол.
2. Поликонденсацией 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзоил)бензола и 1,4-*бис*-(*n*-оксibenзил)бензола с формальдегидом синтезированы не описанные в литературе полимеры и изучена их термостойкость.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VIII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Пласт. массы, 1965, № 8, 9.
2. R. Weiss, L. Chledowski, Monatsh. Chem., 65, 357, 1953.
3. F. F. Blicke, R. A. Patelski, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2283, 1938.
4. O. O. Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2487, 1946.

### SYNTHESIS AND STUDY OF THE POLYMERS OBTAINED BY POLYCONDENSATION OF 1,4-*bis*-(*p*-OXYBENZYL) BENZENE AND 1,4-*bis*-(*p*-OXYBENZOYL) BENZENE WITH FORMALDEHYDE

*Yu. E. Doroshenko, V. V. Korshak, V. A. Sergeev, Z. Chapka*

### Summary

It has been considered heat resistance of the polymers obtained by polycondensation of *bis*-phenoles containing *p*-xylene and terephthalyl bridges between oxiphenyl nuclei with formaldehyde. The introduction of these bridges makes the polymers more thermostable (to 900° C) as compare with ones containing methylene brings.