

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1967

УДК 541.64.678.632

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИМЕТИЛОЛ-*n*-КРЕЗОЛА С *n*-КРЕЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛОВ

Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский

В работах [1—3] было замечено, что минеральные наполнители оказывают несомненное влияние на скорость и глубину отверждения связующих, отверждающихся по реакции поликонденсации, а это, в свою очередь, отражается на физико-механических свойствах изделий из пластических масс.

В развитие этих работ нами проводятся исследования влияния минеральных наполнителей на процесс отверждения фенолоформальдегидных смол резольного типа. Ниже приведены результаты первого этапа исследований.

Изучение влияния различных факторов, в том числе и минеральных наполнителей, на процессы отверждения резольных смол затруднено не только многообразием возможных реакций, но и высокой скоростью гелеобразования. Поэтому для выяснения влияния минеральных наполнителей нами были использованы соединения, реакции которых моделируют реакции отверждения резольных смол, а продукты реакций сохраняют растворимость.

Исходя из предположения, что метилольные группы могут реагировать как между собой, так и с подвижными атомами водорода фенолов [4—7], в настоящей работе были использованы две модели резольной смолы: диметилолпроизводное *n*-крезола (ДМК) и эквимолекулярная смесь ДМК с *n*-крезолом.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что при конденсации ДМК происходит преимущественно образование простой эфирной связи вследствие реакции метилольных групп между собой. Выделение небольшого количества формальдегида можно объяснить отрывом метилольных групп или вторичным процессом разрыва образовавшихся простых эфирных связей.

При конденсации ДМК с *n*-крезолом метилольные группы реагируют преимущественно с подвижным атомом водорода *n*-крезола, но некоторая часть метилольных групп вступает в реакцию между собой. Так, при 180° за 2 часа выделилось 1,78 моля воды вместо двух, считая по метилольным группам, вступившим в реакцию. Следовательно, из каждого 2 молей метилольных групп 1,56 моля вступило в реакцию с подвижным атомом водорода и 0,44 моля прореагировало между собой с образованием эфирной связи. При 140° за 2 часа из 1,42 моля метилольных групп, вступивших в реакцию, 0,4 моля реагировало между собой.

Таким образом, при конденсации эквимолекулярных количеств ДМК с *n*-крезолом около 25% метилольных групп реагируют между собой, а остальные — с атомом водорода *n*-крезола. Это подтверждено и определением *n*-крезола, вступившего в реакцию за 2 часа при 180° в количестве около 0,75 молей.

Скорость взаимодействия метилольных групп между собой значительно меньше, чем с подвижным атомом водорода. Так, при 140° за 2 часа убыль метилольных групп в ДМК составляет 50%, а в системе ДМК — *n*-крезол — 73,5%. При этом содержание фенольных гидроксильных групп даже при 180° за 2 часа почти не изменяется.

Количество невступивших в реакцию метилольных групп может служить мерой завершенности реакции на каждой ступени, и выбранные модели можно применить для изучения влияния различных факторов (в на-

Таблица 1

Результаты исследования модельных систем
(Продолжительность реакции 2 часа)

Исследуемая модель	Исходное количество		Количество метилольных групп	Количество метилольных групп		Количество выделившаяся H_2O , моль/моль ДМК	Количество выделившегося CH_2O , моль/моль ДМК	Количество оставшихся фенольных OH -групп, %	Количество непреагировавшего <i>n</i> -крезола, моль/моль, ДМК
	метилольных групп, %	фенольных групп, %		непрореагировавших, %	прореагировавших, % от исходного				
ДМК	36,9	10,12	140	18,5	50	0,5	0,030	10,10	—
	36,9	10,12	170	5,15	80	0,86	0,095	10,00	—
	36,9	10,12	180	В пределах ошибки опыта	100	0,98	0,200	9,85	—
<i>n</i> -крезол	22,5	12,32	140	6,00	73,5	1,22	—	12,30	0,48
	22,5	12,32	170	2,04	91,0	1,52	—	12,00	0,24
	22,5	12,32	180	В пределах ошибки опыта	100	1,78	—	12,10	0,23

шем случае, введения минеральных наполнителей) на процесс отверждения резольных смол. Реакции поликонденсации выбранных модельных систем были исследованы в присутствии следующих окислов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , B_2O_3 , MgO и CaO , которые либо являются структурными элементами большинства минеральных наполнителей, либо сами применяются в качестве наполнителей.

Экспериментальная часть

ДМК получали по методике, описанной в работе [8]. Дважды перекристаллизованный из этилацетата ДМК имеет т. пл. 130° и содержит 36,90% метилольных групп. Технический *n*-крезол дважды перегоняли (т. кип. 200 – 202°). Применяли окислы обычных торговых марок.

Реакцию ДМК с *n*-крезолом проводили при $\text{pH} = 7$ в конической колбе, снабженной обратным холодильником и установленной в масляном терmostате. В реакцию вводили около 1 г ДМК и эквимолярное количество *n*-крезола. После окончания реакции и быстрого охлаждения колбы стенки колбы холодильника и колбы промывали 20 мл безводного пиридиния, в котором хорошо растворимы продукты реакции. Воду, выделившуюся при реакции, определяли титрованием реагентом Фишера, предварительно установив влажность исходных продуктов и пиридиния.

Метилольные группы определяли конденсацией с фенолом в присутствии фотостого бора и титрованием выделившейся воды реагентом Фишера (по методике [9]).

Для определения выделившегося CH_2O продукты реакции растворяли в 15 мл диоксана, затем добавляли 50 мл воды, отделяли раствор от выпавшей смолы и несколько раз промывали ее водой порциями по 25 мл. В растворе определяли CH_2O реакцией с солянокислым гидроксиламином и титрованием выделившейся HCl 0,1 н. раствором КОН с индикатором бромфенолблau. Присутствие диоксана не влияет на определение CH_2O . Через обратный холодильник CH_2O не удаляется.

Количество фенольных гидроксильных групп определяли с помощью *m*-нитробензосульфонхлорида [10].

Для определения количества непреагировавшего *n*-крезола продукты реакции растворяли в 20 мл CCl_4 , из раствора экстрагировали водой непреагировавший *n*-крезол, водную вытяжку сливали в мерную колбу, доводили до метки водой и опре-

деляли *n*-крезол бромид-броматным способом. Контрольный опыт показал, что *n*-крезол полностью экстрагируется водой из раствора в CCl_4 .

Для измерения скорости реакции поликонденсацию модельных систем проводили в конической трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром (для записи температуры реакционной массы применяли термопару, присоединенную к записывающему потенциометру).

Общее количество исходных реагентов для системы ДМК — *n*-крезол составляло 41,4 г, а в случае ДМК — 30 г. Определенную навеску окисла в виде порошка тщательно смешивали в ступке с навеской ДМК. Колбу с исходными веществами помещали в масляный терmostat, нагретый до 140°, и через определенные промежутки времени из реакционной массы отбирали пробы по 2 г. Пробы растворяли в 50 мл

Таблица 2

Характеристика окислов и их дозировка

Оксид	Уд. поверх- ность, $\text{m}^2/\text{г}$	Содержание H_2O в окисле, %		Навеска окисла (1 m^2 на 1 г смеси)		Степень на- полнения, вес. %	Навеска окис- ла (5 m^2 на 1 г смеси)		Степень на- полнения, вес. %
		воздуш- но-сухом	просу- шенном при 120°	ДМК — <i>n</i> -крезол	ДМК		ДМК — <i>n</i> -крезол	ДМК	
SiO_2	3,5	0,070	0,053	11,8	8,6	28,5	58,0	43,0	140
Al_2O_3	5,0	2,10	0,80	8,7	6,0	20,0	48,5	30,0	105
TiO_2	8,0	0,45	0,23	5,4	3,75	13,0	27,0	18,75	65
Fe_2O_3	4,0	1,75	0,76	10,8	7,5	26,0	54,0	37,5	130
FeO	3,5	1,25	0,61	11,8	8,6	28,5	58,0	43,0	140
MgO	8,0	5,82	2,75	5,4	3,75	13,0	27,0	18,75	65
CaO	8,0	6,10	2,20	5,4	3,75	13,0	—	—	—
B_2O_3	1,5	3,80	—	2,9	2,0	6,0	—	—	—

ацетона, центрифугировали для отделения порошка и сушили в открытых чашках, а затем в вакууме до постоянного веса. В каждой пробе определяли количество оставшихся метилольных групп.

Удельную поверхность порошков определяли на приборе Дерягина по измерению скорости фильтрации газа.

Каждый из порошкообразных окислов применяли в трех видах: воздушно-сухом и обработанном нагреванием в течение 4 час. при 120 или 800°.

Предварительная термическая обработка не оказывается на величине удельной поверхности адсорбентов, но изменяет содержание адсорбированной влаги (табл. 2).

Содержание связанный воды определяли титрованием реагентом Фишера для всех окислов, кроме CaO , MgO и B_2O_3 , в присутствии которых титровать реагентом Фишера нельзя [11]. Связанную воду в этих окислах определяли прокаливанием в корундовых тиглях до постоянного веса при 800°. Присутствие окислов (за исключением CaO , MgO и B_2O_3) не мешает определению CH_2O , *n*-крезола и фенольных гидроксильных групп. В присутствии CaO , MgO и B_2O_3 , *n*-крезол и CH_2O отгоняли из реакционной колбы с водяным паром. Адсорбцию (*a*) порошками окислов ДМК, *n*-крезола и смолы из раствора в диоксане определяли по изменению концентрации с помощью интерферометра ИТР-1 в кюветах длиной 20 м.м. Смолу трижды переосаждали из ацетонового раствора 10-кратным избытком воды, сушили 5 суток в вакууме при комнатной температуре и 3 недели в экскаторе с BaO . Молекулярный вес смолы 600.

Обсуждение результатов

По характеру взаимодействия с водой исследованных окислов их можно разделить на две резко отличные группы:

группа I — ионогенные окислы CaO , MgO и B_2O_3 ;

группа II — неионогенные окислы SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO .

Влияние окислов группы I на реакции метилольных групп выражается, главным образом, в изменении pH среды и теплового режима в результате экзотермического характера взаимодействия их с водой и фенольными гидроксильными группами. Влияние окислов группы II определяется величиной и характером их поверхности.

На рис. 1 приведены температурные кривые реакции поликонденсации ДМК с *n*-крезолом. В присутствии окислов группы II экзотермический пик реакции исчезает, в то время как в присутствии окислов группы I на

начальной стадии реакции возникает резкий экзотермический пик, и температура в колбе превышает на 10—12° температуру реакционной смеси при отсутствии окислов. Соответственно резко возрастает и скорость начальной стадии конденсации системы ДМК — *n*-крезол в присутствии окислов группы I (кривые 1, 3, 4 и 6, рис. 2, а). За первые 30 мин. в реакцию вступает более 60% метилольных групп, после чего скорость резко падает. По-видимому, на первом этапе реакции благоприятно сказывается поглощение воды этими окислами и резкое повышение температуры реакционной массы. В дальнейшем гидраты окисей Mg и Ca создают щелоч-

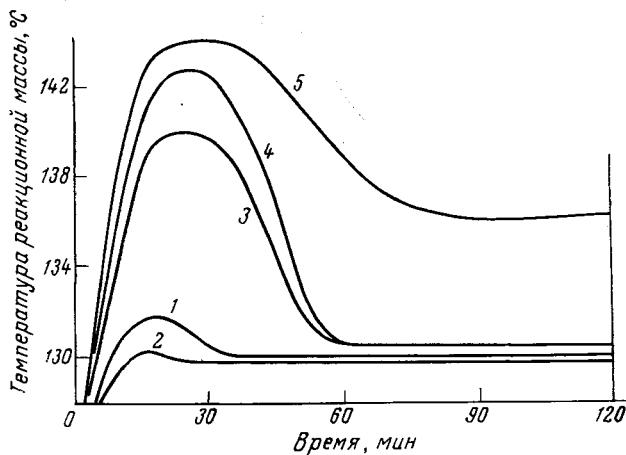


Рис. 1. Температурные кривые реакции поликонденсации ДМК и *n*-крезола:

1 — без окисла; 2 — с окислами группы II; 3 — с CaO;
4 — с MgO; 5 — с B₂O₃

ную среду, которая и замедляет реакцию. Кривая 2, рис. 2, а, отражающая кинетику процесса в присутствии NaOH, взятого в количестве, эквивалентном Mg(OH)₂, подтверждает предположение о замедляющем действии щелочной среды на конденсацию метилольных групп. При сопоставлении кривых 3 и 4 рис. 2, а видно, что на первой стадии скорость реакции в присутствии CaO больше, чем в присутствии MgO, выше и экзотермический эффект реакции CaO с водой. Однако большая основность образующегося Ca(OH)₂ приводит к более резкому замедлению процесса.

Заметное влияние оказывает и все возрастающая степень замещения водородов фенольных групп OH на Me²⁺ уменьшающая активность водородов бензольных ядер и повышающая вязкость среды. Предварительная термическая обработка окислов Ca и Mg заметно не влияет на характер кривых, так же как и повышение их концентрации выше 16%. Все это показывает, что CaO и MgO участвуют в реакциях всем своим объемом и при полном замещении водорода фенольных групп OH на ионы Me²⁺ (а для этого и необходимо около 16% окиси от веса реакционной смеси) дальнейшее увеличение количества окислов значительной роли не играет.

Смола, полученная в присутствии CaO и MgO, содержит после прокаливания около 5% неорганического остатка, очень хрупка и имеет желто-вато-зеленый цвет, характерный для продуктов взаимодействия ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ с фенолами. После переосаждения ее из ацетона водным раствором кислоты выделяется смола, совершенно идентичная получаемой в отсутствие окислов. При этом содержание метилольных групп в смоле остается прежним. Следовательно, замена водорода в фенольных группах OH на ион металла не мешает определению метилольных групп, что и следовало ожидать ввиду кислого характера каталитического комплекса фе-

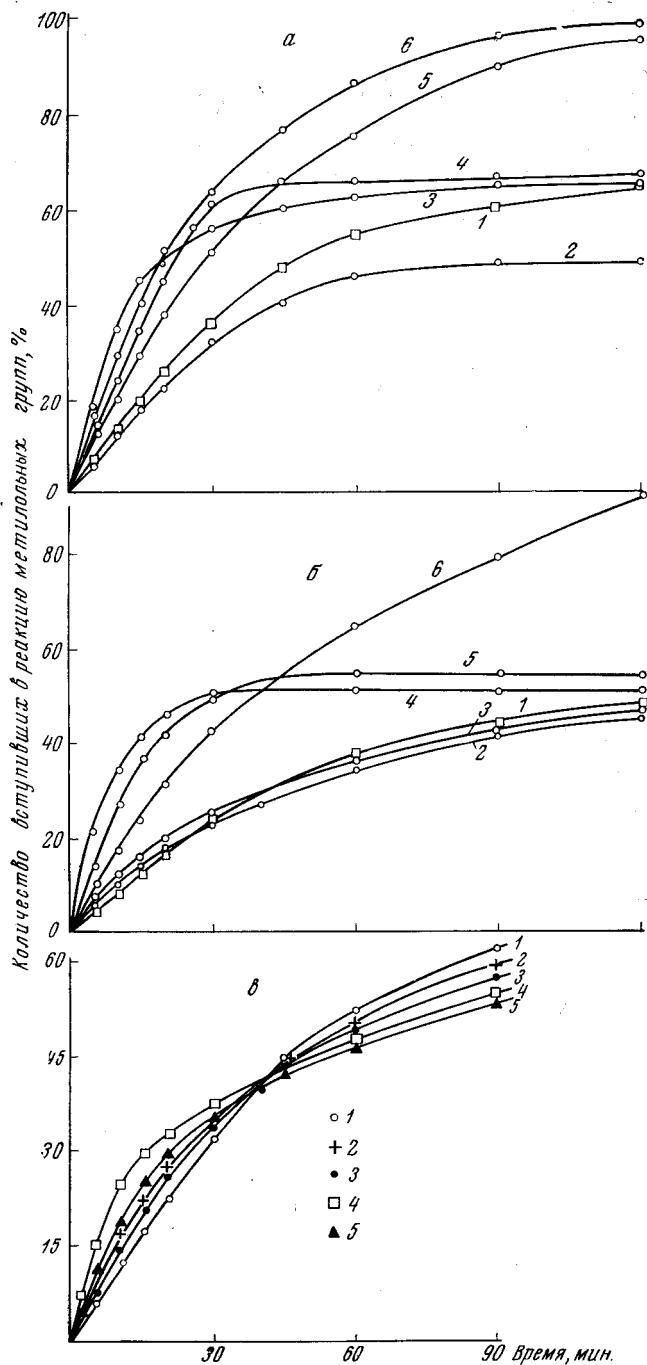


Рис. 2. Влияние окислов на скорость поликонденсации ДМК с *n*-крезолом (а и в) и ДМК (б):

а: 1 — без окислов, 2 — NaOH, 3 — CaO, 4 — MgO, 5 — HCl,
6 — B_2O_3 ;

б: 1 — без окислов, 2 — SiO_2 , 3 — Al_2O_3 , 4 — CaO, 5 — MgO,
6 — B_2O_3 ;

в: 1 — без окислов, 2, 4 — Al_2O_3 , 3, 5 — SiO_2 ;
величина поверхности порошка окисла ($\text{m}^2/\text{г}$ реакционной смеси): 2, 3 — 1, 4, 5 — 5

нол — BF_3 . Таким образом CaO и MgO оказывают значительное влияние не только на скорость реакций поликонденсации метилолфенолов, но и на свойства конечных продуктов во всем объеме реакционной массы. Присутствие B_2O_3 (кривая 6, рис. 2, а) приводит к образованию борной кислоты, поэтому второй этап реакции так же как и первый проходит с высокой скоростью. Ускорение поликонденсации в кислой среде подтверждает кривая 5 на рис. 2, а, описывающая кинетику процесса в присутствии эквивалентного количества HCl . Поликонденсация в присутствии B_2O_3 сопровождается резким экзотермическим пиком (кривая 5, рис. 1), возможно вызванным экзотермическим характером реакции B_2O_3 и H_3BO_3 с *n*-крезолом. Имеются сведения и о том, что в среде спиртов и фенолов кислотные свойства H_3BO_3 резко возрастают [12].

Поликонденсация ДМК происходит исключительно в результате этерификации метилольных групп (кривые 4—6, рис. 2, б). Принципиальных отличий от процессов, представленных рис. 2, а, не наблюдается. Утверждение [7] о том, что даже следы щелочи изменяют направление конденсации метилольных групп между собой в сторону образования метиленовых мостиков и выделения CH_2O , не подтвердилось. При поликонденсации ДМК в присутствии NaOH и окислов группы I количество образовавшегося CH_2O не превышало его количества, выделившегося в отсутствие щелочи или окислов (табл. 1).

Кинетика конденсации ДМК с *n*-крезолом в присутствии окислов группы II (рис. 2, в) подтверждает предположение о том, что влияние этих окислов определяется их адсорбционной активностью по отношению к исходным и конечным продуктам реакции. Наибольшей адсорбционной активностью обладает Al_2O_3 и наименьшей — SiO_2 . Соответственно в крайних положениях находятся и кривые, иллюстрирующие влияние этих окислов на реакцию ДМК с *n*-крезолом.

Адсорбция ДМК из раствора почти в 2 раза выше, чем *n*-крезола (рис. 3, а и б). Преимущественная адсорбция ДМК создает повышенную концентрацию метилольных групп на поверхности окислов, что изменяет соотношение реагирующих компонентов и скорости реакции в массе и у поверхности окислов. Состав смолы на поверхности наполнителя также резко отличается от состава в массе. Реакция метилольных групп между собой в дальнейшем сопровождается выделением CH_2O , что должно привести к перенапряжению слоев смолы у поверхности наполнителя. В ходе реакции на поверхности порошков образуется практически мономолекулярный слой необратимо адсорбированной смолы, который по весу очень близок к адсорбированному на порошке ДМК или смолы из разбавленного раствора в диоксане (табл. 3).

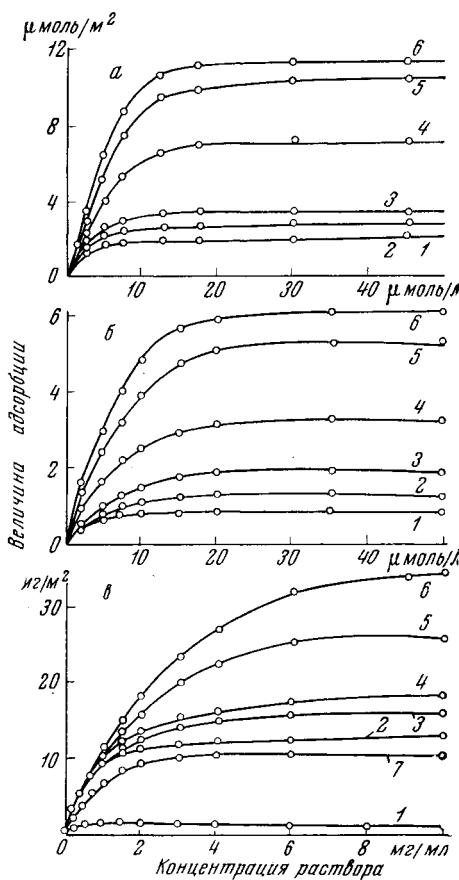


Рис. 3. Изотермы адсорбции ДМК (а), *n*-крезола (б) и смолы (в) из раствора в диоксане окислами:
1 — SiO_2 , 2 — FeO , 3 — F_2O_3 , 4 — MgO , 5 — TiO_2 , 6 — Al_2O_3 , 7 — B_2O_3

Поскольку окислы группы II являются адсорбентами, их влияние на реакции поликонденсации должно возрастать пропорционально увеличению их поверхности в период формирования адсорбционного слоя. Это подтверждается данными рис. 2, в. В начальный момент реакции происходит преимущественная адсорбция ДМК по мере его расплавления, и скорость вступления в реакцию метилольных групп в слоях большей плотности возрастает. После насыщения поверхности и образования на

Таблица 3

Адсорбция продуктов реакции на порошках
окислов в ходе реакции и из раствора
в диоксане

Оксид	Количество адсорбированного вещества, m^2/m^2		
	Смолы		ДМК из раствора
	из реакцион- ной смеси	из раствора	
Al_2O_3	28,5	19,2	35,0
SiO_2	4,5	3,4	2,5

ней необратимо адсорбированной смолы скорость реакции уменьшается вследствие понижения концентрации ДМК в массе. Поэтому конечная степень конверсии метилольных групп в присутствии окислов группы II ниже, чем в системе без наполнителя. С увеличением количества окисла повышается скорость первого этапа процесса, а второго уменьшается. Несомненное влияние оказывает и смещение равновесия реакции первого этапа вследствие адсорбции окислами выделяющейся воды. Термически обработанные окислы более интенсивно ускоряют реакции на начальной стадии. Аналогично влияние окислов группы II и в случае поликонденсации ДМК без *n*-крезола (кривые 2, 3, рис. 2, б).

Выводы

1. На модельных системах диметилол-*n*-крезол и его смеси с *n*-крезолом имитированы процессы, происходящие при отверждении фенолоформальдегидной смолы резольного типа; исследована реакция метилольных групп между собой и с подвижными атомами водорода фенольного ядра.

2. Исследованием модельных систем установлено влияние на отверждение резольных смол окислов, являющихся основными структурными элементами большинства минеральных наполнителей. В случае ионогенного характера окислов это влияние является следствием взаимодействия их с продуктами реакции, изменения температурного режима и pH среды, а в случае неионогенного — следствием адсорбции воды и избирательной сорбции, участвующих в реакции компонентов.

Московский авиационный технологический
институт

Поступила в редакцию
29 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Ю. Н. Казанский, Механика полимеров, 1965, № 1, 26.
- Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Механика полимеров, 1965, № 3, 8.
- Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, П. Г. Барабаевский, Механика полимеров, 1965, № 5, 58.
- K. Hultzsch, Chemie der Phenolharze, Berlin — Gettingen — Geidelberg, 1950.
- R. W. Martin, The Chemistry of Phenolic Resins, New York — London, 1956.
- A. Zinke, E. Ziegler, Chemiker-Ztg, 47, 151, 1944.

7. А. А. Ваншнейдт, Н. Н. Кузнецов, Ж. прикл. химии, 30, 1850, 1957.
 8. F. Ullmann, K. Bitter, Chem. Ber., 42, 25, 39, 1909.
 9. G. A. Stenmark, F. T. Weiss, Analyt. Chem., 28, 260, 1956.
 10. Л. М. Шутер, Я. П. Беркман, Укр. химич. ж., 23, 6669, 1957.
 11. E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl — Fischer — Lösung, Weinheim — Bergstr, 1958, p. 96.
 12. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1954, стр. 543.
-

POLYCONDENSATION OF DIMETHYLOL-*p*-CRESOL WITH *p*-CRESOL IN PRESENCE OF DIFFERENT OXIDES

E. B. Trostyanskaya, P. G. Babaevskii

Summary

On the example of model system dimethylol-*p*-cresol and its mixture with *p*-cresol the processes during hardening of phenol-formaldehyde resins namely the reactions of methylol groups with each other and with mobile hydrogen atom of phenol ring have been studied. It has been established the effect of oxides, ingradient of the most mineral fillers on the hardening reaction. In case of ionogenic character of the oxides the effect is related to their interaction with the reaction products resulting in change of the thermal regime and pH of the medium, in case of nonionogenic one due to sorbtion of the exuding water and selective sorbtion of the reaction components.