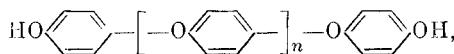


УДК 678.63

**ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ИЗ *бис*-ФЕНОЛОВ
С ПОЛИ-(*n*-ФЕНИЛЕНОКСИДНОЙ) СТРУКТУРОЙ
И ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. Г. Данилов

Высокая термостойкость низкомолекулярных [1—3] и высокомолекулярных [4—7] соединений с фениленоксидной структурой хорошо известна. Поэтому нами в настоящей работе были синтезированы полимеры из формальдегида и *бис*-фенолов с поли-(*n*-фениленоксидной) структурой



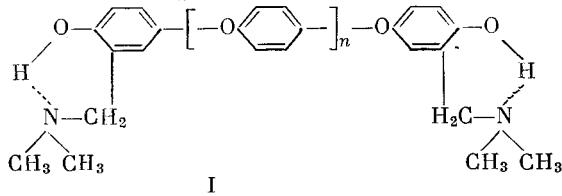
где $n = 0, 1, 2, 4$ *. Одновременно на примере этих полимеров была предпринята попытка оценить влияние частоты спивок на свойства спицовых полимеров.

В предварительных опытах нами было установлено, что щелочи (NaOH , KOH) не являются эффективными катализаторами присоединения формальдегида к указанным выше *бис*-фенолам. Используя аммиак в качестве катализатора, удавалось получать термореактивные полимеры неопределенного строения, содержащие азот.

Считая конденсацию аммиака, формальдегида и фенола частным случаем реакции Манниха [8], мы вместо трехфункционального аммиака использовали монофункциональный диметиламин и аналогично многочисленным примерам конденсации разнообразных фенолов [8—14] синтезировали основания Манниха (I) из оксифениленовых *бис*-фенолов, формальдегида и диметиламина.

В табл. 1 приведены характеристики полученных соединений.

На рис. 1 приведены ИК-спектры α, ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида) и основания Манниха на его основе. Из рис. 1 видно, что при переходе к основанию Манниха полоса валентных колебаний гидроксильной группы смещается в сторону больших длин волн, что можно объяснить образованием шестичленного хелатного кольца с участием водородной связи [15]. Таким образом, на основании данных табл. 1 и рис. 1, учитывая многочисленные литературные данные [8—14], полученным нами основаниям Манниха можно приписать следующую формулу:



где $n = 0, 1, 2, 4$.

* Сообщение о синтезе *бис*-фенолов будет опубликовано в Ж. органической химии позднее.

Ранее отмечалась склонность фенольных оснований Манниха к взаимодействию с нуклеофильными реагентами [16—18]. В частности, один аминный остаток в них может быть замещен на другой [19—20]. Ход их реакции с фенолами аналогичен таковому с аминами [21], но в случае фенолов наблюдается замещение в кольце [22]. Образующиеся диарилметаны часто являются побочными продуктами собственно реакции

Манниха [23—24]. Было также отмечено, что если в фенольных основаниях Манниха свободны орто- или пара-положения, замещение в ядро приводит к образованию полимеров [16, 25]. Наконец, хорошо известно образование полимеров из фенолов и гексаметиленететрамина [26].

Из полученных нами оснований Манниха при нагревании были приготовлены полимеры *

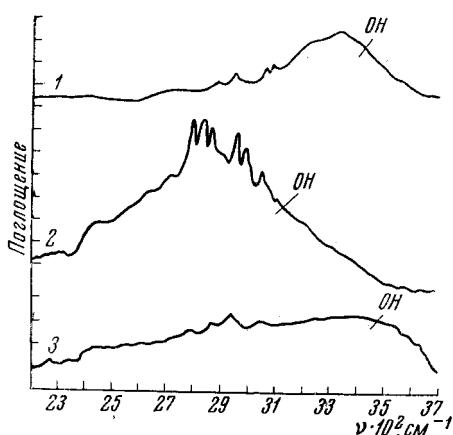
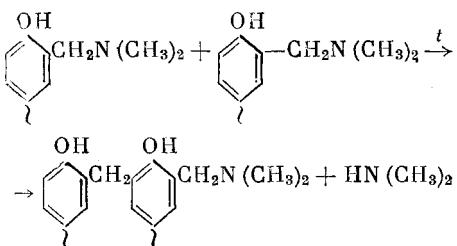


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — α,ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида);
2 — основания Манниха из него; 3 — полимера, полученного из этого основания Манниха



Выделение диметиламина заметно при 150° , при $200—210^\circ$ для завершения реакции необходимо 2—3 часа, а при $230—240^\circ$ — 25—30 мин.

Таблица 1

Исходные основания Манниха

Соединение	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Элементарный анализ, %					
		вычислено			найдено		
		C	H	N	C	H	N
I с $n = 0$	136—137	68,4	7,6	8,8	68,7	7,9	8,6
I с $n = 1$	182—184	70,5	6,8	6,8	70,3	6,9	6,7
I с $n = 2$	Смола	72,0	6,4	5,6	71,3	6,2	5,2
I с $n = 4$	То же	73,5	5,8	4,1	72,3	5,8	4,5
Из фенола *	Жидкость	70,5	9,2	11,7	70,2	9,1	11,0

* Приготовлено для сравнения по способу [14] с использованием 1,5 моля формальдегида на 1,0 моль фенола.

В случае собственно фенола скорость поликонденсации в 2,0—2,5 раза ниже, чем оксифениленовых бис-фенолов. Полученные полимеры представляют собой нерастворимые, окрашенные, неплавкие и хрупкие продукты. Степень завершенности реакции, рассчитанная по изменению веса при поликонденсации основания Манниха из α,ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида) при $210 \pm 5^\circ$, в зависимости от времени приведена на рис. 2.

В табл. 2 приведен элементарный анализ полимеров, полученных при термообработке соответствующих оснований Манниха при $210 \pm 5^\circ$ в течение 3—4 час. ИК-спектр полимера, полученного разложением основания Манниха из α,ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида), приведен на рис. 1.

* Весьма вероятно, что образование полимера протекает через стадию *o*-хинон-метида [16—25, 27].

(кривая 3). Из спектра и данных табл. 2 видно, что основания Манниха разлагаются неполностью.

Степень завершенности реакции поликонденсации, рассчитанная по изменению содержания азота до (*N*-мономера) и после (*N*-полимера) термообработки, приведена в табл. 2 без поправки на весовые потери.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые полимеров, которые были получены на приборе [29] с постоянной нагрузкой $0,8 \text{ кГ/см}^2$ и при скорости подъема температуры $2^\circ/\text{мин}$. На рис. 4 даны результаты термогравиметрического анализа, полученные на электронных термовесах В-60 фирмы «Dam» при нагревании образцов в токе гелия с постоянной скоростью, равной $5^\circ/\text{мин}$. Из рис. 3 видно, что деформация полимеров незначительна вплоть до температуры 500° , лежащей в области интенсивного разрушения полимеров, как это следует из рис. 4. Следовательно, при повышении температуры полимеры не переходят в высокоэластичное состояние, а разлагаются. Изменение частоты спшивок в выбранном нами пределе не приводит к заметному изменению термомеханических свойств полимеров. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что все полимеры имеют довольно высокую частоту спшивки.

Из термогравиметрических кривых, приведенных на рис. 4, видно, что полимеры начинают интенсивно разлагаться при температурах выше $\sim 320^\circ$. До 320° весовые потери связаны с разложением остаточных аминогрупп в полимерах. На основании термогравиметрических кривых в табл. 2 приведены потери веса полимеров до начала их интенсивного разрушения (320°) и вычисленные, исходя из остаточного содержания азота в полимерах и при условии полного разложения оснований Манниха.

Найденные и рассчитанные весовые потери хорошо совпадают. Это указывает на то, что до $\sim 320^\circ$ потери веса полимеров, по-видимому, обусловлены дальнейшим разложением оснований Манниха.

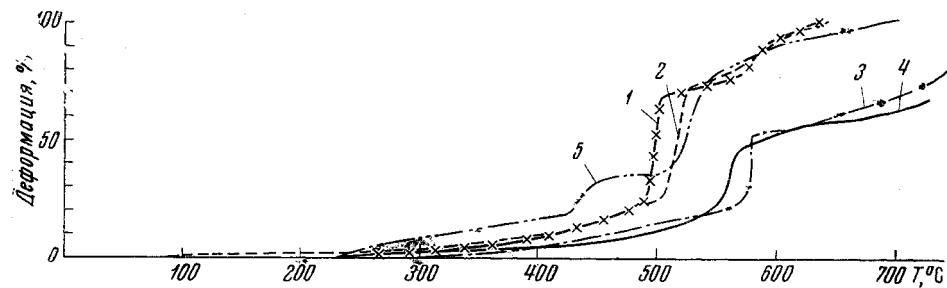


Рис. 3. Термомеханические кривые полимеров, полученных из I

n: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 4; 5 — полимер из фенола, полученный через основание Манниха

В интервале $320\text{--}600^\circ$ происходит интенсивное разложение всех полимеров с образованием с высокими выходами коксового остатка. В табл. 2 приведен выход кокса после термообработки полимеров до 900° с учетом их потерь до 320° .

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением длины поли-(*n*-фениленоксидного) участка и, следовательно, с уменьшением частоты спшивок в спицом полимере выход кокса несколько уменьшается. Однако изменение выхода кокса незначительно по сравнению с изменением выхода кокса у полимеров, содержащих полиметиленовые

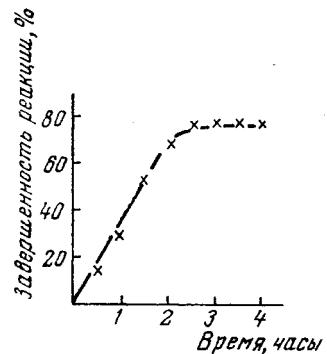


Рис. 2. Завершенность поликонденсации основания Манниха из α,ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида) при $210 \pm 5^\circ$ по потере в весе

участки различной длины между фенольными ядрами, как это было ранее найдено двумя из нас совместно с Доропенко [30]. Это можно объяснить тем, что соединения с фениленоксидной структурой при 400–600° преимущественно склонны к уплотнению, а не к разрушению.

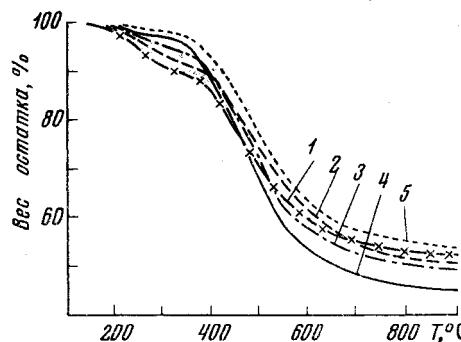


Рис. 4. Термогравиметрические кривые полимеров из I

п.: 1 — 0; 2 — I; 3 — 2; 4 — 4; 5 — I (полимер после основного отверждения дополнительно прогрет при 250° до постоянного веса)

диоксана, прилили 2,4 мл 37%-ного водного CH_2O и постепенно при 20° добавили 4,8 мл 44%-ного диметиламина. На следующий день массу разбавили водой, выдавивший осадок отфильтровали, промыли и высушали. Получено 4,0 г (98,0% от теорет.) продукта, который перекристаллизовали из ацетона. После перекристаллизации выделено 1,8 г продукта с т. пл. 182–184°. Анализ приведен в табл. 1.

Экспериментальная часть

Синтез I с $n = 0$. 3,0 г соответствующего бис-фенола, 3,4 мл водного 37%-ного CH_2O перемешивали при 20° и медленно по каплям добавляли 5,4 мл 44%-ного водного диметиламина. На следующий день осадок отфильтровали, промыли водой и высушали. Получено 4,2 г (89,5% от теорет.) неочищенного продукта. После перекристаллизации из этанола выделено 2,8 г вещества с т. пл. 136–137°. Анализ приведен в табл. 1.

Синтез I с $n = 1$. 2,9 г соответствующего бис-фенола растворили в 6,0 мл

Полимеры из оснований Манниха

№	Полимер	Найдено, %			Степень завершенности поликонденсации, $\frac{N_M - N_{II}}{N_M} \cdot 100$, %	Потери веса, %		Выход кокса, %
		C	H	N		вычислено **	найдено	
1	Из I с $n = 0$	68,5	5,7	3,6	58,2	11,5	9,5	59,1
2	Из I с $n = 1$	72,0	5,3	2,5	63,5	8,0	7,5	56,8
3	Из I с $n = 1$, дополнительно прогрет при 250° *	72,0	5,0	1,2	--	3,8	1,5	55,8
4	Из I с $n = 2$	72,9	5,0	1,4	73,0	4,5	5,0	52,6
5	Из I с $n = 4$	74,1	4,7	0,7	85,0	2,2	2,5	48,2
6	Из фенольного основания Манниха	69,0	6,3	3,6	66,7	--	--	--

* См. экспериментальную часть. ** По формуле $N_{II} \cdot \frac{M(\text{CH}_3)_2\text{NH}}{14} = \frac{45}{14} N_{II} = 3,2 N_{II}$.

Получение I с $n = 2$. 1,3 г соответствующего бис-фенола, 6,0 мл диоксана и 0,8 мл 37%-ного водного CH_2O перемешивали при 20°. К раствору прибавили 2,0 мл 36%-ного диметиламина. Через двое суток образовавшееся масло отделили и высадили в воду. После декантации воды смолообразный продукт растворили в ацетоне, раствор обработали углем, отогнали ацетон и высушали продукт в вакууме. Получено 1,3 г (74,0% от теорет.) смолообразной желтоватой массы. Попытки перекристаллизовать ее были безуспешны. Анализ приведен в табл. 1.

Получение I с $n = 4$. 0,9 г соответствующего бис-фенола растворили в 50 мл диоксана, прибавили по 1,0 мл водных растворов 37%-ного CH_2O и 44%-ного диметиламина. Ход реакции контролировали путем анализа продукта реакции на азот. Через месяц выдержки при 20° продукт содержал 3,3% азота (расчетное содержание N — 4,1%). Поэтому дополнительно было прибавлено по 0,5 мл реагентов. Через 10 дней растворитель отогнали в вакууме при 20° и продукт высушали. Получено 1,0 г (84,0% от теорет.) вещества. Анализ приведен в табл. 1.

Основание Манниха из фенола получено по методике, описанной для 2,4,6-три-*(диметиламинометил)*фенола [14]. Смешали 18,8 г фенола и 26,8 г 37%-ного CH_2O и по каплям прибавляли 54,5 г 44%-ного диметиламина так, чтобы при этом температура не поднималась выше 25°. Далее реакционную массу нагрели

ва паровой бане в течение часа и отделили выпавшее горячее масло. После высыпания в вакууме получено 22,0 г (60,0% от теорет.) желтоватого масла. Анализ — в табл. 1.

Поликонденсацию оснований Манниха осуществляли нагреванием в поликонденсационной пробирке в слабом токе гелия до постоянного веса при $210 \pm 5^\circ$. Один из полимеров (из I с $n=1$) после основного нагревания был дополнительно прогрет при 250° до постоянного веса.

Выводы

1. Термореактивные полимеры с различной частотой сшивок получены на основе 4,4'-диоксидифенилоксида, α,ω -диокси-три-(*n*-фениленоксида), α,ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида), α,ω -диокси-гекса-(*n*-фениленоксида) и формальдегида.

2. Показано, что изменение частоты сшивок в синтезированных полимерах не приводит к существенному изменению их термомеханических свойств и термостабильности.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Hopkins, D. Wilson, Industr. and Engng Chem. Product. Res and Developm., 3, 38, 1964.
2. S. Aftergut, R. Blackinton, L. Brown, Chem. and Chem. Industry, 1959, 1090.
3. Пат. США 2547679, 1951; Chem. Abstrs, 45, 9081-д, 1951. Пат. США 3083234, 1963; Chem. Abstrs, 59, 8657-с, 1963; Пат. США 3081355, 1963; Chem. Abstrs, 59, 3835-е, 1963.
4. J. Cox, B. Wright, W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 9, 513, 1965.
5. H. Hoyt, B. Halpern, K. Tsow, M. Bodnar, W. Tannar, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1633, 1964.
6. O. Staffin, C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
7. A. Hay, J. Polymer Sci., 58, 581, 1962.
8. F. Blicke, Organic Reaction, John Wiley and Sons Inc., N. Y., 1942, vol. 1, 10.
9. W. Caldwell, T. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 61, 765, 1939.
10. J. Burckhalter, F. Tendick, E. Jones, W. Holcomb, A. Rawlins, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1896, 1946.
11. J. Burckhalter, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5309, 1950.
12. F. Blicke, F. McCarty, J. Organ. Chem., 24, 1061, 1959.
13. J. Burckhalter, I. Wells, W. Mayeur, Tetrahedron Letters, 1964, 1353.
14. H. Bruson, W. MacMullen, J. Amer. Chem. Soc., 63, 270, 1941.
15. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 137, 148—151.
16. J. Brewster, E. Eliel, Organic Reaction, John Wiley and Sons, Ind., N. Y., 1953, vol. 7, p. 99—197.
17. P. Gardner, H. Sarrafizadeh, R. L. Rand, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3364, 1959.
18. D. Molho, Bull. Soc. chim. France, 1961, 1417.
19. H. Snyder, J. Brewster, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4230, 1948.
20. I. Thasing, C. Willersinn, Chem. Ber., 89, 1195, 1956.
21. K. Azuma, T. Kitamura, S. Fukuzaki, E. Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi, 61, 1035, 1958; Chem. Abstrs, 55, 22240-h, 27187-e, 1961.
22. Пат. США 2839586, 1958; Chem. Abstrs, 53, 3157-i, 1959.
23. J. Burckhalter, V. Stephenz, H. Scarborough, J. Brimgar, W. Edgerton, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4902, 1954.
24. Англ. пат. 1002272, 1965; Chem. Abstrs, 63, 15066-f, 1965.
25. E. Eliel, J. Amer. Chem. Soc., 73, 43, 1951.
26. S. Agarwal, M. Siva Samson, S. Agarwal, Paint Manufacture, 36, 29, 1966.
27. P. Gardner, H. Sarrafizadeh R., R. Brandon, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5515, 1959.
28. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, И. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 3, 352, 1956.
29. Ю. Дорошенко, В. Коршак, В. Сергеев, Пласт. массы, 1966, № 2, 33.

THERMOREACTIVE POLYMERS FROM *bis*-PHENOLS WITH
POLY-*p*-PHENYLENEOXIDE STRUCTURE AND FORMALDEHYDE
Yu. P. Vorob'ev, V. A. Sergeev, V. V. Korshak, V. G. Danilov

Summary

Synthesis of thermosetting polymers based on *bis*-phenols and formaldehyde has been described. The used *bis*-phenols are 4,4'-dioxidiphenyloxide, α,ω -dioxi-tri-(*p*-phenyloxide), α,ω -dioxi-tetra-(*p*-phenyleneoxide) and α,ω -dioxi-hexa-(*p*-phenyleneoxide). The polymers have been prepared by decomposition of the corresponding Mannich's bases. Thermomechanical and thermogravimetric behaviour of the polymers have been studied.