

УДК 678.632:678.01:53

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ФЕНОЛА
И ФЕНОЛОВ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков

Ранее нами были получены полимеры на основе флуоресцеина, *о*-крезолфталеина, α -нафтолфталеина, фенолфталеина и диоксифенила и изучена их термостойкость [1].

В настоящем сообщении описаны сополимеры на основе смесей указанных выше фенолов с фенолом и формальдегида. Поликонденсацию смеси фенолов (1 моль) с формальдегидом (1,2 моля), взятого в виде 40%-ного водного раствора (формалина), проводили в присутствии 3 мол. % аммиака в качестве катализатора. Полученные при этом фенолформальдегидные сополимеры далее переводили в неплавкое и нерастворимое состояние термообработкой при 160—180°. Термостойкость сополимеров определяли при помощи термогравиметрического анализа, по описанным ранее методикам [1, 2].

Таблица 1

Результаты термогравиметрических испытаний сополимеров на основе фенола (60 вес. %) и фенолов различного строения (40 вес. %)

Второй компонент в сополимере	T ₁ *	T ₂ **	Выход твердого карбонизированного полимера, %	Элементарный анализ, %						Выход углерода, %
				сополимера			карбонизированного полимера			
				С	Н	О (разность)	С	Н	О (разность)	
Фенолфталеин	435	546	64,7	75,91	5,36	18,73	95,90	1,04	4,06	81,7
Флуоресцеин	295	465	57,7	66,90	5,38	27,72	93,56	0,93	5,46	80,7
<i>о</i> -Крезолфталеин	375	500	59,2	74,91	5,72	19,37	95,83	0,94	3,23	75,7
α -Нафтолфталеин	290	470	56,3	74,47	5,18	20,35	94,66	0,93	4,35	71,5
Розоловая кислота	345	510	58,6	75,30	6,21	18,49	96,31	0,71	2,98	75,0
Ауриин	370	520	59,8	75,57	5,85	18,58	95,92	0,88	3,10	75,9
Диоксифенил	435	540	58,8	74,29	7,24	18,47	93,38	1,46	5,16	74,0

* T₁ — Температура, при которой вес образца уменьшается на 10%.

** T₂ — Температура, при которой вес образца уменьшается на 20%.

В табл. 1 приведены результаты термогравиметрических испытаний сополимеров на основе фенолов различного строения (40 вес. %), фенола (60 вес. %) и формальдегида. Из табл. 1 видно, что все сополимеры дают высокий выход твердого карбонизированного полимера, и большое количество углерода этих полимеров при термообработке до 900° переходит в карбонизированный полимер.

Сополимеры на основе флуоресцеина, *о*-крезолфталеина, α -нафтолфталеина и фенолфталеина отличаются от полимеров на их основе (см. рабо-

ты [1, 2]) прежде всего тем, что дают более высокие выходы карбонизированного полимера.

Сополимер, полученный из диоксидифенила, наоборот, дает меньший выход карбонизированного полимера и меньший выход углерода по сравнению с диоксидифенилформальдегидным гомополимером. Это, по-видимому, объясняется тем, что в сополимере содержится большее количество метиленовых групп, которые и уменьшают его термостойкость.

Результаты исследования жидких и газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении сополимеров, приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что количество жидких продуктов, выделяющихся при

Таблица 2

Количество и состав летучих продуктов, выделяющихся при разложении различных сополимеров.

Второй компонент сополимера	Количество жидких продуктов, % от навески	Количество газообразных продуктов, м.л./г полимера	Анализ газа, м.л./г полимера			
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
Фенолфталеин	22,1	252	118,3	54,4	21,4	10,6
Флуоресцеин	28,0	294	131,5	65,8	49,3	3,5
o-Крезолфталеин	28,7	283	160,2	56,9	15,1	8,5
α-Нафтолфталеин	39,9	239	—	—	1,2	7,2
Розоловая кислота	28,8	276	—	—	1,9	16,1
Аурин	30,6	254	176,8	40,4	0,5	10,3

термообработке фенолфталеинсодержащего сополимера, меньше, чем у остальных сополимеров.

Результаты анализа газов указывают на то, что в зависимости от строения исходных бисфенолов количественный состав газов в смеси изменяется. Особенно наглядно это можно видеть на примерах фенолфталеинсодержащего и o-крезолфталеинсодержащего сополимеров. Количество метана и водорода, выделяющихся при разложении o-крезолфталеинсодержащего сополимера, больше, чем при разложении у фенолфталеинсодержащего сополимера. Это можно объяснить тем, что o-крезолфталеинсодержащий сополимер содержит метильную группу, которая при деструкции этого сополимера образует, преимущественно, метан и водород, что приводит к повышению их выхода. Однако этот сополимер при разложении образует меньшее количество окиси и двуокиси углерода по сравнению с фенолфталеинсодержащим сополимером. Поэтому можно предположить, что часть метильных групп при повышенных температурах участвует в поликонденсационных процессах с карбонильной группой лактонного цикла, который присутствует в обоих сополимерах.

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния предварительного прогрева сополимеров при 350° в течение 3 час. в атмосфере азота на их дальнейшее поведение при термообработке до 900°. Из табл. 3 видно, что предварительный прогрев сополимеров повышает выход твердого карбонизированного полимера у всех сополимеров. Характерной особенностью ауриносодержащего сополимера и сополимера на основе розоловой кислоты является то, что в составе карбонизированного полимера этих сополимеров содержится большое количество кислорода (10,8 и 12,2%, соответственно). По-видимому, большая часть кислорода этих сополимеров участвует не только в образовании промежуточных продуктов уплотнения при 350°, но и переходит в полициклическую структуру твердого карбонизированного полимера, устойчивого при 900°.

Из табл. 3 также видно, что прогретый при 350° o-крезолфталеинсодержащий сополимер дает наиболее высокий выход твердого карбонизированного полимера (71,4%) и самое большое количество углерода этого сополимера (84,8%) при термообработке участвует в образовании карбонизи-

Результаты термообработки сополимеров на основе фенолфталеина и крезолов

Второй компонент сополимера *	Выход карбонизированного полимера, %				Выход жидких продуктов, %				После прогрева (350°, 3 часа, азот)						
	Анализ газообразных продуктов, мл/г сополимера				Анализ газообразных продуктов, мл/г сополимера				Анализ газообразных продуктов, мл/г сополимера						
	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	потери веса при прогреве, %	Выход карбонизированного полимера, %	Выход жидких продуктов, %	Количество газообразных продуктов, мл/г сополимера	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO			
n-Крезол	50,0	31,0	245	118,9	69,1	14,7	17,9	20,1	80,0	4,0	344	215,0	88,0	Нет	25,1
m-Крезол	51,0	34,0	255	124,9	65,0	11,2	21,7	26,0	73,1	10,4	335	175,9	124,9	Нет	Нет
Трикрезол	48,5	35,5	253	118,9	58,7	14,7	21,0								

* o-Крезол дает сополимеры, которые после отверждения почти полностью растворялись в ацетоне.

рованного полимера. Кроме того, при разложении этого сополимера до 900° выделяется наименьшее количество жидких продуктов (6,5%) и происходит уменьшение содержания общего количества окиси и двуокиси углерода в газообразных продуктах после прогрева сополимера при 350°. Все это подтверждает сделанное ранее предположение об участии карбонильных и метильных групп в поликонденсационных процессах.

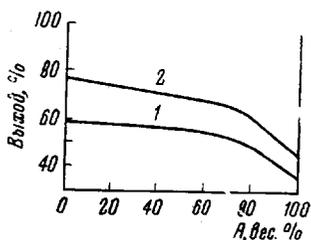
В этой связи нами была изучена термостойкость сополимеров фенолфталеина и крезолов. В табл. 4 приведены результаты испытаний сополимеров, полученных на основе фенолфталеина и различных крезолов, взятых в весовом соотношении 40 : 60, соответственно, и водного раствора формальдегида. Как видно из этой таблицы, у сополимеров, предварительно подвергнутых термообработке в течение 3 час. в атмосфере азота при 350°, возрастает выход твердого карбонизированного полимера с 48,5—51,0 до 73,1% и выше, а выход жидких продуктов значительно уменьшается. Одновременно с этим в газообразных продуктах, выделяющихся при термообработке сополимеров до 900°, после прогрева в течение 3 час. при 350° увеличивается содержание водорода и метана; двуокиси углерода в них практически не обнаружено.

Таким образом, при 350° происходят поликонденсационные процессы, в которых, по-видимому, участвуют не только карбонильные, но и метильные группы, с образованием термостойких промежуточных продуктов, переходящих при 900° с более высоким выходом в твердый карбонизированный полимер.

Термомеханические кривые сжатия сополимеров на основе фенолфталеина и различных крезолов также указывают на относительно хорошую устойчи-

вость этих сополимеров до 600°. При исследовании скорости газовой выделенной было отмечено, что интенсивное газовыделение при термообработке этих сополимеров до 900° наблюдается только в температурной области около 600—700°.

Кроме того, нами были проведены термогравиметрические исследования сополимеров на основе метилольного производного фенолфталеина и 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола, взятых в различных весовых соотношениях. Как видно из рисунка, с увеличением весовой доли 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола в смеси уменьшается выход карбонизированного полимера при 900°. Особенно интенсивно это уменьшение наблюдается при увеличении содержания 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола выше 50 вес.%. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что при введении до 50 вес.% 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола образующийся сополимер имеет еще высокую степень сшитости, обеспечивающую его преимущественное уплотнение при высоких температурах, а не разложение. Дальнейшее увеличение содержания в сополимере звеньев 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола приводит к уменьшению степени сшитости сополимера, и выход карбонизированного полимера уменьшается.



Зависимость выходов карбонизированного полимера и углерода от соотношения метилольного производного фенолфталеина и 2,6-(оксиметил)-*n*-крезола в сополимерах:

1 — выход карбонизированного полимера; 2 — выход углерода. А — 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезол

При исследовании продуктов разложения полимера на основе 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола было обнаружено 50,1% жидких, 82 мл/г полимера газообразных продуктов, не содержащих CO₂, и 0,0024 г/г полимера CO₂. При разложении до 900° сополимера на основе 50% метилольного производного фенолфталеина и 50% 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола выход жидких продуктов уменьшается до 28,5%, количество газообразных продуктов (кроме CO₂) увеличивается до 240 мл/г сополимера и при этом было найдено 0,069 CO₂ г/г сополимера, что составляет около 51% от теоретического количества, считая, что выделение CO₂ происходит только за счет разложения лактонного цикла фенолфталеина.

Для сравнения нами было проведено отверждение 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола в присутствии 10 и 50 вес.% фенола при 180° в течение 8 час. Результаты исследования полученных продуктов представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, введение фенола в композицию приводит к увеличению выхода карбонизированного полимера. Однако, такое увеличение меньше, чем при введении фенолфталеина (см. рисунок).

Результаты термогравиметрического исследования сополимера, полученного на основе диоксифенила и 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола, взятых в весовом соотношении 40 : 60, соответственно, приведены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что выход твердого карбонизированного полимера составляет 56,1%. Как было показано ранее (см. рисунок), если в качестве второго компонента вместо диоксифенила было использовано метилольное производное фенолфталеина, то выход твердого карбонизированного полимера немного уменьшался и составлял 54,1%. Учитывая то, что выход карбонизированного полимера из фенолфталеинформальдегидного полимера (59,0%) немного меньше, чем из диоксифенилформальдегидного

Таблица 5
Свойства сополимеров на основе 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола и фенола

Исходные компоненты		Потери веса при отверждении, %	Растворимость в ацетоне, %	Выход карбонизированного полимера, %
2,6-ди-(оксиметил)- <i>n</i> -крезол, %	фенол, %			
50	50	8,8	21,6	42,6
90	10	22,4	10,8	35,8

Результаты термогравиметрического исследования сополимера из диоксидифенила и 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола

Исходные компоненты		Элементарный анализ, %			Твердый карбонизированный полимер			Выход углерода, %	
Диоксидифенил, %	2,6-ди-(оксиметил)- <i>n</i> -крезол, %	С	Н	О (разность)	Выход, %	элементарный анализ, %			
						С	Н		О (разность)
40	60	74,42	6,21	19,37	56,1	94,35	0,96	4,69	71,1

полимера (60,0%) [4], и принимая во внимание небольшую разницу в выходах твердого карбонизированного полимера из сополимеров метилольного производного фенолфталеина и диоксидифенила с 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезолом, можно предположить, что количество сшивок у этих сополимеров приблизительно одинаково. Это может быть только в том случае, если у сополимера из метилольного производного фенолфталеина метильная группа 2,6-ди-(оксиметил)-*n*-крезола принимает участие в образовании дополнительных сшивок между фенильными ядрами.

Таким образом, метильная группа, содержащаяся в полимерной молекуле вместе с лактонным циклом, не только не понижает выход карбонизированного полимера, но и участвует в образовании термостойких продуктов уплотнения. При карбонизации таких полимеров и сополимеров в газообразных продуктах не наблюдалось резкого увеличения выхода метана.

Выводы

1. Синтезированы сополимеры на основе формальдегида и фенола с флуоресцеином, *o*-крезолфталеином, α -нафтолфталеином, розоловой кислотой и аурином, а также различных крезолов с фенолфталеином и изучена их термостойкость.

2. Показано, что все сополимеры являются весьма термостойкими продуктами и при воздействии на них высоких температур образуют карбонизированные полимеры с высокими выходами.

3. Найдено, что уменьшение степени сшитости сополимеров в результате введения до 50 вес. % *n*-замещенных фенолов не приводит к резкому уменьшению выхода карбонизированного полимера.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А9, 1952, 1967.
1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. А. Северов, И. Х. Назмутдинова, С. Г. Желтакова, В. Ф. Бурлуцкий, Высокомолек. соед., А10, 1085, 1968 г.

THERMOSETTING COPOLYMERS OF PHENOL AND ITS DERIVATIVES WITH FORMALDEHYDE

V. A. Sergeev, V. V. Korshak, V. K. Shitikov

Summary

Behavior of phenolformaldehyde copolymers, obtained from mixture of phenol with complex phenoles (fluoresceine, *o*-cresolphtalein, α -naphtolphtalein, resolic acid and aurine) and also from different cresoles with phenolphtalein has been described. All the copolymers are heat-resistant products and form carbonized polymers at high temperatures.