

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1968

УДК 541.64:678.632

## ОБРАЗОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

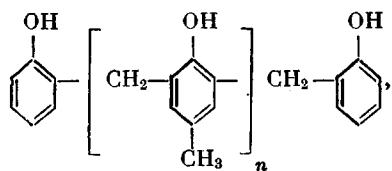
*Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский*

Свойства отверженных фенолоформальдегидных смол, особенно при повышенных температурах, должны в значительной степени определяться регулярностью полимерной сетки, природой и частотой расположения химических и физических узлов в ней.

Фенолоформальдегидные смолы начальной стадии поликонденсации являются случайной смесью олигомеров, отличающихся друг от друга числом и расположением метилольных групп в молекулах полиоксифенилметиленов и числом звеньев в последних. Отверждение такой смеси должно сопровождаться образованием каждый раз различной и во всех случаях нерегулярной полимерной сетки, что и приводит к невоспроизводимости свойств фенопластов.

В литературе приведены данные, указывающие на связь между природой узлов, частотой и регулярностью их расположения в полимерной сетке и свойствами пространственных полимеров [1—5]. Имеются сведения относительно тех изменений в свойствах фенолоформальдегидных полимеров, которые возникают при замене фенола на бисфенолы различного строения [6]. Проводятся многочисленные работы по синтезу различных олигомеров конденсацией фенола с формальдегидом в виде химически индивидуальных веществ и установлению их физико-химических свойств [7—10].

Нами были синтезированы индивидуальные олигомеры полиоксифенилметиленов общей формулы:



где  $n = 1, 3, 5$  (сокращено  $\Phi$ - $n$ - $\Phi$ ) для превращения их в сетчатые полимеры с различной частотой химических узлов с целью установления степени отклонения реальной плотности сеток, получаемых из олигомеров с различным числом звеньев, от теоретически рассчитанной и установления связи между свойствами полимеров и структурой полимерной сетки.

Для количественного определения плотности полимерной сетки в настоящее время предложено три способа: на основании данных о степени равновесного набухания, величине осмотического давления или равновесного модуля эластичности. Применимость этих методов доказана по отношению к редкосшитым эластичным полимерам (вулканизатам). Сопоставив результаты определения плотности жестких сеток перечислен-

ными способами [11—13], мы пришли к выводу, что наибольшую сходимость экспериментально полученных величин с теоретически рассчитанными обеспечивает метод, основанный на определении равновесного набухания полимеров в парах растворителей [11].

Равновесная сорбция паров растворителей пространственным полимером описывается зависимостью, установленной Флори [14]:

$$\ln a_1 = \ln v_1 + v_2 + \chi v_2^2 + \frac{\rho V^0}{M_c} \langle a \rangle_0^2 \left[ v_2^{\frac{1}{f}} - \frac{2}{f} v_2 \right], \quad (1)$$

где  $a_1$  — активность паров растворителя;  $v_2$  — объемная доля полимера в набухшем образце:

$$v_2 = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\rho_{ж}} \Delta w},$$

где  $\rho$  — плотность ненабухшего полимера;  $\rho_{ж}$  — плотность растворителя;  $\Delta w$  — количество сорбированных паров,  $\text{г}/\text{г}$  полимера;  $v_1$  — объемная доля растворителя ( $v_1 = 1 - v_2$ );  $\chi$  — термодинамический параметр взаимодействия полимер — растворитель (константа Хаггинса);  $V^0$  — мольный объем растворителя;  $\langle a \rangle_0$  — геометрический параметр; для сетки с беспорядочным расположением узлов  $\langle a \rangle_0 = 1$ ;  $f$  — функциональность сетки — число связей в узле;  $M_c$  — средний молекулярный вес отрезка полимерной цепи между узлами сетки (характеризует плотность полимерной сетки).

Квей [11], используя метод Роджерса и др. [15], привел это уравнение к виду:

$$\left[ \ln \left( \frac{a_1}{v_1} \right) - v_2 \right] / v_2^2 = \chi + \frac{\rho V^0}{M_c v_2^2} \left( v_2^{\frac{1}{f}} - \frac{2}{f} v_2 \right). \quad (2)$$

Для случая, когда константа Хаггинса остается постоянной в определенном интервале изменения активности паров растворителя, уравнение (2) является на этом участке уравнением прямой в координатах

$$\left[ \ln \left( \frac{a_1}{v_1} \right) - v_2 \right] / v_2^2 \text{ и } \frac{\rho V^0}{v_2^2} \left( v_2^{\frac{1}{f}} - \frac{2}{f} v_2 \right).$$

Тогда тангенс угла наклона этой прямой выражает величину  $1 / M_c$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси  $[\ln(a_1/v_1) - v_2] / v_2^2$ , — константу Хаггинса для данного полимера и растворителя.

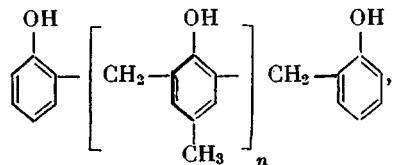
Таким образом, определив изотерму сорбции пространственным полимером паров растворителя и построив график в координатах

$$\left[ \ln \left( \frac{a_1}{v_1} \right) - v_2 \right] / v_2^2, \quad \frac{\rho V^0}{v_2^2} \left( v_2^{\frac{1}{f}} - \frac{2}{f} v_2 \right),$$

можно определить плотность полимерной сетки, минуя необходимость предварительного определения константы  $\chi$ .

### Экспериментальная часть

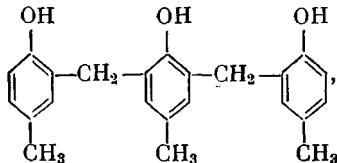
#### Фенолоформальдегидные олигомеры



где  $n = 1, 3, 5$  были получены нами конденсацией соответствующих диметилольных производных с избытком фенола в кислой среде.

Олигомер с  $n = 1$  (Ф-1-Ф) получен конденсацией диметилольного производного  $n$ -крезола (ДМК) [17] и фенола: 0,02 моля ДМК и 0,04 моля фенола растворяют в 60 мл метанола и при 70° прикальвают в течение 2 час. к раствору 0,16 моля фенола в 20 мл метанола и 1 мл концентрированной HCl. Смесь кипятят еще 2 часа и выливают в 1 л горячей воды. Выпадающие после охлаждения кристаллы отфильтровывают и очищают переосаждением в 1 л горячей воды из раствора в 50 мл спирта, получают белые игольчатые кристаллы, которые после высушивания в вакууме до постоянного веса и в экскаторе над BaO имеют т. пл. 212°, мол. вес 320\*; выход 90% от теоретич.

Олигомер с  $n=3$  (Ф-3-Ф) получен ступенчатым методом. Из ДМК и  $n$ -крезола получено трехъядерное соединение (тример)



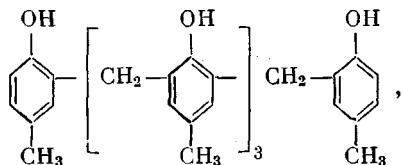
согласно описанию [16] растворением ДМК в 10-кратном избытке  $n$ -крезола в присутствии концентрированной HCl.

После окончания экзотермической стадии процесса продукт осаждают бензином Б-70 и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты; белые кристаллы с т. пл. 215°, мол. вес 350, выход — количественный.

Тример переводили в диметилольное производное (ДМЗК) взаимодействием его с избытком формальдегида в водно-спиртовой щелочи [16]. Полученный белый порошок сушили в вакууме, затем в экскаторе над BaO; перекристаллизовать не удалось. При быстром нагревании плавится при ~196° с выделением формальдегида; при медленном нагревании превращается в неплавкий порошок. Выход 92% от теоретич., мол. вес 400 (вычислен 408). Содержание метилольных групп \*\* 15% (вычислено 15,2%).

Последняя стадия получения олигомера Ф-3-Ф — конденсация ДМЗК с фенолом в кислой среде: 0,1 моля ДМЗК растворяют при нагревании в 1,0 моля фенола, добавляют 10 мл концентрированной HCl и выдерживают при 100° 30 мин. Горячую массу выливают в 500 мл смеси метанола и воды в соотношении 3 : 2. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают и тщательно промывают смесью метанола и воды. Очищают переосаждением раствора в этаноле 10-кратным количеством воды и сушат в вакууме над BaO. Белый легкий порошок; при плавлении получается прозрачно-золотистая стекловидная масса. Растворяется в ацетоне, диоксане, спирте при нагревании; т. пл. 160°, мол. вес 550 (вычислен 560), выход 70% от теоретич.

Олигомер с  $n = 5$  (Ф-5-Ф) получен тем же ступенчатым методом с использованием в качестве начального вещества ДМЗК. Аналогично тримеру, из ДМЗК и  $n$ -крезола был получен пентамер



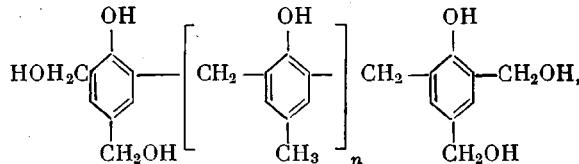
который очищали переосаждением из спиртового раствора 10-кратным количеством воды. Белый порошок, т. пл. 205°; мол. вес 560 (вычислен 588), выход — количественный.

Пентамер переводили в его диметилольное производное (ДМ5К), пользуясь тем же способом, каким был получен ДМЗК, но проводя реакцию с 10-кратным избытком формальдегида в 10 н. спиртовой NaOH при 40—45° в течение 20 час. Белый порошок при быстром нагревании плавится с выделением формальдегида при ~200°. Растворяется в диоксане и ацетоне, мол. вес 650 (вычислен 648); выход 90% от теоретич. Содержание метилольных групп 9,2% (вычислено 9,6%). Олигомер Ф-5-Ф получают конденсацией ДМ5К с фенолом в кислой среде при 140° в течение 2 час., осаждают и очищают аналогично Ф-3-Ф. Белый легкий порошок, при плавлении образуется прозрачная стекловидная масса, мол. вес 800 (вычислен 800), т. пл. 445°, выход 90% от теоретич.

\* Молекулярный вес определяли криоскопическим методом в безводном диоксане.

\*\* Содержание метилольных групп определяли по методике, описанной нами ранее [18].

Превращение олигомеров в сетчатые полимеры с различной плотностью сетки осуществляли поликонденсацией их тетраметилольных производных — метилололигомеров:



где  $n = 1, 3, 5$  (сокращено МФ- $n$ -ФМ). Фенолоформальдегидный полимер с максимальной плотностью сетки получается поликонденсацией триметилольного производного фенола (ТМФ) [19].

Тетраметилольные производные олигомеров Ф-3-Ф и Ф-5-Ф (МФ-3-ФМ и МФ-5-ФМ) получали аналогично ДМ5К, но осадок в спиртовом растворе не выпадал и поэтому раствор после выдержки при  $40^\circ$  в течение 20 час. разбавляли 5-кратным количеством воды и нейтрализовали 5%-ной уксусной кислотой. После длительной сушки над  $\text{BaO}$  получают белые порошки, которые при медленном нагревании не плавятся, а при быстром — плавятся с выделением формальдегида, начиная с  $180^\circ$ .

Триметилольное производное фенола и тетраметилольное производное Ф-1-Ф получаются в виде их Na-солей по методу Мартина [20] реакцией их в концентрированном водном растворе  $\text{NaOH}$  с избытком формальдегида (в виде 40%-ного водного раствора). После стояния при комнатной температуре в течение двух суток в вакууме отгоняют избыток воды и соответствующую Na-соль осаждают этанолом. Выделить в чистом виде метилольные производные затруднительно, поэтому проводят частичную конденсацию Na-солей в 50%-ном водном растворе при  $90^\circ$  в течение 1,5 час. Затем продукт из водного раствора осаждают избытком 5%-ной уксусной кислоты. Полученную светло-желтую вязкую массу тщательно отмывают водой и сушат в экскаторе.

Поликонденсацию метилольных производных олигомеров Ф-3-Ф и Ф-5-Ф проводили в расплаве при  $180$ — $185^\circ$  в течение 2 час., а окончательную конденсацию ТМФ и МФ-1-ФМ — при  $150^\circ$  в течение 2 час. В процессе поликонденсации проводили количественное определение выделяющегося формальдегида, как описано нами [18].

Количество экстрагируемых ацетоном продуктов в пространственных полимерах из олигомера Ф-1-Ф и ГМФ не превышало 2%, а из олигомеров Ф-3-Ф и Ф-5-Ф — 5%.

Пространственные полимеры, полученные из олигомеров Ф-3-Ф и Ф-5-Ф, легко набухают в феноле, поэтому в них были определены не вступившие в реакцию метилольные группы.

Изотермы сорбции полимерами паров растворителей определяли на вакуумной сорбционной установке с пружинными весами Мак-Бена и термостатом для поддержания определенной температуры. Пружина для весов изготовлена из вольфрамовой проволоки диаметром  $100 \mu\text{m}$ , с отжигом при  $500^\circ$ , диаметр пружины —  $12 \text{ mm}$ , количество витков — 30, чувствительность —  $3 \text{ mg/mm}$ .

Деформацию пружины замеряли при помощи измерительного микроскопа. Навеску порошка полимера в  $100 \text{ mg}$  с размером частиц  $50$ — $100 \mu\text{m}$  подвергали длительному вакуумированию до достижения постоянного веса. Равновесие сорбции достигалось за 24 часа, образцы выдерживали 32 часа. Растворителями служили ацетон, диоксан и бензол, очищенные и высушенные по методикам, предложенными в [21]. Предельная относительная погрешность при определении  $M_c$  составляет  $\sim 10\%$ .

Плотность полимеров определяли пикнометрически на порошкообразных образцах, тщательно вакуумированных при  $100^\circ$ .

Термомеханические испытания полимеров проводили на монолитных образцах. Для испытаний применяли прибор Лазуркина с цилиндрической иглой диаметром  $0,8 \text{ mm}$  и нагрузкой  $300 \text{ kG/cm}^2$  при повышении температуры с постоянной скоростью  $1 \text{ grad/min}$ .

### Обсуждение результатов

Фенолоформальдегидные полимеры содержат два типа узлов: химические (стабильные) и физические (лабильные) [22]. Химические узлы могут быть образованы метиленовой и диметиленэфирной связями. Физические узлы обусловлены водородными связями между различными кислородсодержащими группами: фенольными гидроксилами, гидроксилами не вступивших в реакцию метилольных групп и диметиленэфирными связями.

Сорбция растворителей, способных образовывать водородные связи (ацетон, диоксан), может ослабить, а в некоторых случаях даже разорвать физические узлы сетки пространственного полимера. С повышением температуры сорбция таких растворителей будет ограничиваться лишь химическими узлами.

Сорбции аполярного растворителя (например, бензола) при обычной температуре должны препятствовать химические и физические узлы. С повышением температуры прочность водородных связей уменьшается [23], и часть из них может разрушить даже бензол.

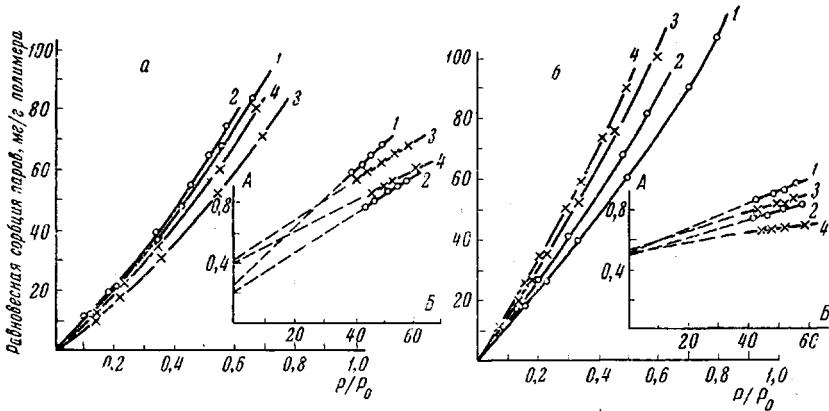


Рис. 1. Изотермы сорбции паров ацетона полимерами:  
а — из ТМФ (1 и 2) и из МФ-1-ФМ (3 и 4); б — из МФ-3-ФМ (1 и 2) и из МФ-5-ФМ (3 и 4);  
1 и 3 — при 25°, 2 и 4 — при 50° и соответствующие им прямые в координатах

$$\left[ \ln\left(\frac{a_1}{v_1}\right) - v_2 \right] / v_2^2 \quad (A) \quad \text{и} \quad \frac{\rho V^0}{v_2^2} \left( v_2^{1/3} - \frac{2}{f} v_2 \right) \quad (B)$$

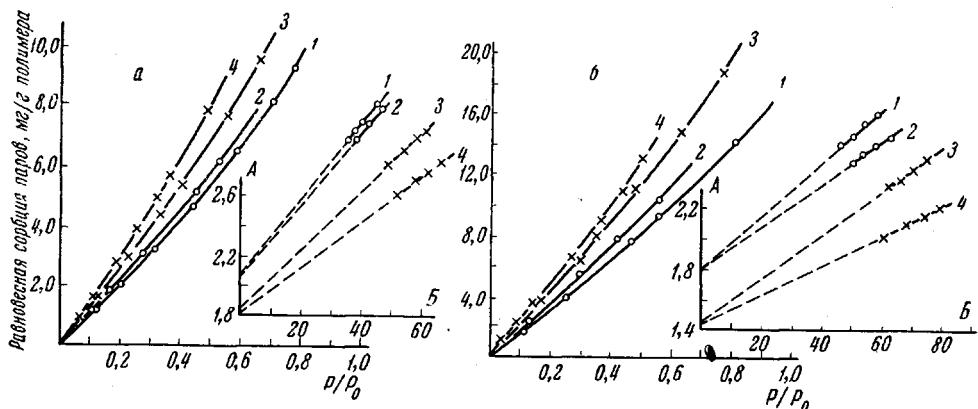


Рис. 2. Изотермы сорбции паров бензола полимерами:  
а — из ТМФ (1 и 2) и из МФ-1-ФМ (3 и 4); б — из МФ-3-ФМ (1 и 2) и из МФ-5-ФМ (3 и 4);  
1 и 3 — при 25—50°, 2 и 4 — при 70° и соответствующие им прямые в координатах

$$\left[ \ln\left(\frac{a_1}{v_1}\right) - v_2 \right] / v_2^2 \quad (A) \quad \text{и} \quad \frac{\rho V^0}{v_2^2} \left( v_2^{1/3} - \frac{2}{f} v_2 \right) \quad (B)$$

На рис. 1—3 приведены изотермы сорбции растворителей фенолоформальдегидными полимерами с различной плотностью узлов и прямые, соответствующие уравнению (2) в координатах

$$\left[ \ln\left(\frac{a_1}{v_1}\right) - v_2 \right] / v_2^2, \quad \frac{\rho V^0}{v_2^2} \left( v_2^{1/3} - \frac{2}{f} v_2 \right),$$

рассчитанных по величинам сорбции, взятым из изотерм при различной активности паров. Результаты определения  $M_c$  и константы  $\chi$  по этим графикам сведены в табл. 1. В табл. 2 приведены результаты химических ана-

Таблица 1

Плотность сетки фенолоформальдегидных полимеров из различных олигомеров, определенная сорбционным методом

Наименование исходного метилол-олигомера	Структура звена полимера	Функциональность сетки	$M_c$ теоретич. в случае узла		Растворитель	Температура сорбции	$M_c$ эксперим.	Константа Хаггинаса
			$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$				
ТМФ		Химические узлы	3	52	34	Ацетон	25 50	45 55
		Химические и физические узлы	4	40	28	Бензол	25—50 70	40 45
МФ-1-МФ		Химические узлы	4	101	83	Ацетон	25 50	68 95
		Химические и физические узлы	7	58	48	Бензол	25—50 70	50 90
МФ-3-МФ		Химические узлы	4	161	146	Ацетон	25 50	435 220
		Химические и физические узлы	9	72	65	Бензол	25—50 70	65 120
МФ-5-МФ		Химические узлы	4	221	206	Ацетон	25 50	165 380
		Химические и физические узлы	11	88	75	Бензол	25—50 70	60 110

Таблица 2

**Результаты химического анализа продуктов поликонденсации фенолоформальдегидных олигомеров**

Метилольное производное олигомеров	Мол. вес		Содержание метилольных групп, %		Режим поликонденсации	Содержание свободных метилольных групп в полимере, %		Количество выделившегося $\text{CH}_2\text{O}$	
	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено		от навески полимера	от исходного количества	моль/мол. олигомера	% от теоретич.
ТМФ	184	—	50,5	50,4 *	150°, 2 часа	—	—	0,15	10,0
МФ-1-ФМ	440	—	28,2	28,0	150°, 2 часа	—	—	0,18	9,0
МФ-3-ФМ	680	650	18,6	18,0	180°, 2 часа	6,2 **	33,0	1,28	93,0 ***
МФ-5-ФМ	920	900	13,5	13,2	180°, 2 часа	5,1 **	38,0	1,20	98,0 ***

\* Количество метилольных групп определяли для Na-соли ТМФ. \*\* Перед определением количества свободных метилольных групп образцы полимера выдерживали в реакционной смеси в течение 12 час. для набухания и выдерживали в термостате 6 час. \*\*\* Рассчитывали в процентах от числа метилольных групп, вступивших в реакцию.

лизов продуктов отверждения метилольных производных олигомеров, а в табл. 3 — результаты определения плотности полимеров при различных температурах.

На основании приведенных данных можно сделать следующие выводы.

Поликонденсация триметилолфенола при 150° создает сетчатый полимер с числом химических узлов, отвечающих теоретически рассчитанному, и имеющий структуру диметиленэфира. Число узлов в виде метиленовой группы составляет всего 10 %. Отклонения  $M_c$  экспериментального от  $M_c$  теоретического при различных температурах лежат в пределах ошибки эксперимента; следовательно, подавляющее количество гидроксильных групп фенольных звеньев создает физические узлы. Однако водородные связи даже при нормальной температуре несколько ослаблены, по-видимому, вследствие жесткого закрепления звеньев в полимерной сетке, препятствующего плотному контакту их для образования прочных связей.

Поликонденсацию МФ-1-ФМ проводили так же, как и ТМФ при 150°; и в полученном полимере также имеется примерно 10 % метиленовых узлов, остальные — диметиленэфирные. Для этого полимера достигнуто наибольшее совпадение  $M_c$  экспериментального с  $M_c$  теоретическим, считая, что ацетон и диоксан при повышенных температурах разрывают все физические узлы, а бензол при нормальной температуре не разрывает водородные связи.

Более редкая сетка по химическим узлам и гибкость диметиленэфирных связей облегчают достижение более плотного контакта гидроксильных групп с образованием более прочных водородных связей, чем в случае полимера из ТМФ.

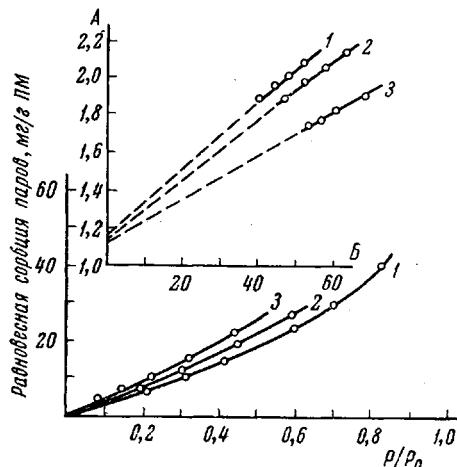


Рис. 3. Изотермы сорбции паров диоксана полимером из МФ-1-ФМ при 25 (1); 50 (2) и 90° (3) и соответствующие им прямые в координатах

$$\left[ \ln \left( \frac{a_1}{v_1} \right) - v_2 \right] / v_2^2 (A) \quad \text{и}$$

$$\frac{\rho V^0}{v_2^2} \left( v_2^{1/3} - \frac{2}{f} v_2 \right) (B)$$

ние более плотного контакта гидроксильных групп с образованием более прочных водородных связей, чем в случае полимера из ТМФ.

Поликонденсацию метилольных производных олигомеров Ф-3-Ф и Ф-5-Ф приходится проводить при 180–185° в расплаве, вязкость которого даже на начальной стадии процесса очень велика, что должно препятствовать полному прохождению реакции поликонденсации [24]. Кроме того, при такой температуре может происходить разрыв уже образовавшейся эфирной связи, который сопровождается выделением моля формальдегида и образованием метиленового узла, или отрыв метилольных групп и образование дефектов в сетке. Данные химического анализа поликонденсации этих метилольных производных показывают, что 33 и 38% метилольных групп соответственно не вступило в реакцию. Данные сорбции ацетона при повышенной температуре показывают, что в случае МФ-3-ФМ не реализовано 35% химических связей (считая по метиленовым), а в случае МФ-5-ФМ — 45%.

В этих полимерах значительно возрастает доля физических узлов в полимерной сетке и прочность водородных связей. Преобладающую роль водородных связей в полимерных сетках из МФ-3-ФМ и МФ-5-ФМ и значительное качественное отличие их от сеток, полученных из ТМФ и МФ-1-ФМ, в которых решающую роль играют химические узлы, наглядно

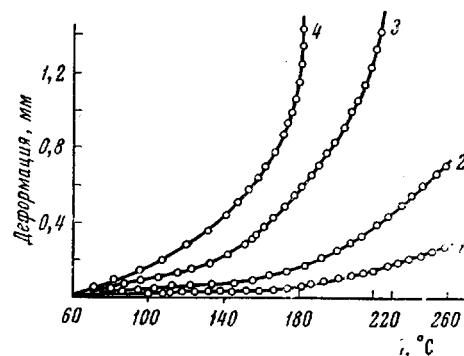


Рис. 4. Термомеханические кривые фенолоформальдегидных полимеров: 1 — из ТМФ, 2 — из МФ-1-ФМ, 3 — из МФ-3-ФМ, 4 — из МФ-5-ФМ

Таблица 3

Плотность ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) фенолоформальдегидных полимеров с различной плотностью химических узлов при различных температурах

Темпера- тура, °C	Метилол-олигомер			
	ТМФ	МФ-1-ФМ	МФ-3-ФМ	МФ-5-ФМ
25	1,300	1,280	1,230	1,210
50	1,295	1,273	1,220	1,202
70	1,292	1,269	1,215	1,196

илюстрирует рис. 4, который характеризует изменения прочности сетки с повышением температуры и значения плотностей полимеров при различных температурах (табл. 2).

### Выводы

1. Предложен метод получения фенолоформальдегидных полимеров воспроизводимой структуры с различной плотностью химических узлов поликонденсацией метилольных производных химически индивидуальных олигомеров с различным числом звеньев.

2. Определением плотности жесткой полимерной сетки методом сорбции при различной температуре паров растворителей различной природы показана возможность разделной оценки числа химических и физических узлов и относительной прочности последних.

3. Подтверждено, что с повышением температуры поликонденсации метилольных производных фенолоформальдегидных олигомеров уменьшается число диметилэфирных узлов и возрастает число метиленовых узлов.

С увеличением молекулярного веса олигомеров возрастает число дефектов химических узлов в полимерной сетке и повышается прочность водородных связей.

4. Показано отличие в свойствах фенолоформальдегидных полимеров, полученных из олигомеров с различным числом звеньев, от структуры полимерной сетки.

Московский авиационный  
технологический институт

Поступила в редакцию  
23 I 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

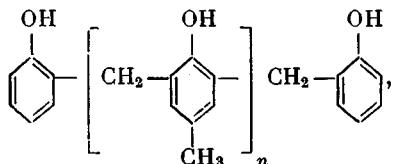
1. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1961.
2. K. Shibaumata, Y. Suzuki, J. Polymer Sci., A3, 2637, 1965.
3. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, 126, 83, 1959.
4. И. П. Уваров, Гидролизная и лесотехническая промышленность, 1958, № 5, 5.
5. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьев, Высокомолек. соед., 1, 1862, 1959.
6. Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Пласт. массы, 1965, № 8, 9.
7. H. Kämmerer, Kunststoffe, 51, 26, 1961.
8. H. Kämmerer, Kunststoffe, 56, 154, 1966.
9. A. Zinke, R. Kretz, Monatsh., 83, 1213, 1963.
10. H. L. Bender, Industr. and Engng Chem., 44, 1619, 1952.
11. T. K. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.
12. Б. Ф. Бабич, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, А. Л. Рабинович, Механика полимеров, 1966, № 1, 3.
13. R. D. Seely, R. P. Rand, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3903, 1965.
14. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ., Itaca, N. Y., 1953.
15. C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 63, 1406, 1959.
16. M. Koebner, Angew. Chem., 46, 251, 1933.
17. F. Ullmann, K. Bitter, Ber., 42, 2539, 1909.
18. Е. Е. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., A9, 1058, 1967.
19. H. Kämmerer, M. Grossman, G. Umsonst, Makromolek. Chem., 39, 39, 1960.
20. R. W. Martin, Пат. США 2579329; Chem. Abstrs., 46, 3328b, 1952.
21. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Ридик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
22. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. И. Голубенкова, Докл. АН СССР, 93, 311, 1953.
23. В. П. Шеницын, А. Н. Шабадаш, Л. А. Игонин, Сб. Физические проблемы спектроскопии, т. 2, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 56.
24. Л. А. Игонин, И. А. Красулина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 18, 34, 1956.

#### NETWORK POLYMERS AT POLYCONDENSATION OF PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS

*E. B. Trostyanskaya, P. G. Babaevskii*

#### Summary

Trimethylol derivative of phenol and individual oligomers of polyoxiphenylmethylenes of general formula



with  $n = 1, 3, 5$  have been synthesized and their tetramethylol derivative has been prepared in order to study the effect of regularity of network, nature and density of knots on behavior of phenol-formaldehyde resin. The polymers with different density and nature of knots in the network have been obtained by melt polycondensation. The real density of knots has been measured by sorption of solvents of different polarity at different temperatures. With higher degree of polymerization of the oligomer the number of defects in chemical network is increased and the role of physical bonds due to hydrogen bonds is also increased that is reflected with polymer properties.