

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 5

УДК 541.64:678.62

ФЕНОЛФТАЛЕИНСОДЕРЖАЩИЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

*B. B. Коршак, B. A. Сергеев, B. K. Шитиков,
A. A. Северов, И. Х. Назмутдинова, С. Г. Желтакова,
B. Ф. Бурлуцкий, B. A. Киселев, B. B. Яременко*

Ранее нами было показано [1], что фенолфталеин с формальдегидом образует термореактивные полимеры, углерод которых при термообработке до 900° с высоким выходом переходит в карбонизированный полимер.

В этой связи нам казалось интересным изучить свойства полимеров, полученных из смеси фенолфталеина с фенолом и формальдегидом.

В табл. 1 приведены результаты термогравиметрических исследований спичих сополимеров, полученных совместной поликонденсацией фенолформальдегидного резола (ФФР) и метилольного производного фенолфталеина (МФФ) [2], взятых в различных весовых соотношениях.

Таблица 1
Результаты термообработки композиций из ФФР и МФФ

| Исходные компоненты, % | | T _I ^{**} | T _{II} ^{**} | Скорость интенсивного разложения*, % потерян. мин. | Выход карбонизированного полимера % | Элементарный анализ, % | | | | | | Выход углерода, % |
|------------------------|-----|------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|------|--------------|-----------------------------|------|--------------|-------------------|
| | | | | | | сополимера | | | карбонизированного полимера | | | |
| ФФР | МФФ | | | | | C | H | O (разность) | C | H | O (разность) | |
| -- | 100 | 425 | 515 | 1,81 | 50,0 | 73,02 | 6,02 | 20,96 | 92,86 | 0,77 | 0,37 | 76,6 |
| 20 | 80 | 410 | 520 | 1,64 | 60,3 | 73,85 | 4,89 | 21,26 | 94,79 | 1,00 | 4,21 | 77,4 |
| 40 | 60 | 415 | 535 | 1,55 | 61,7 | 74,58 | 5,14 | 20,28 | 95,44 | 0,92 | 3,64 | 78,9 |
| 50 | 50 | 425 | 535 | 1,42 | 63,4 | 75,63 | 5,06 | 19,31 | 95,05 | 1,05 | 3,80 | 79,7 |
| 60 | 40 | 435 | 540 | 1,41 | 64,7 | 75,91 | 5,36 | 18,73 | 95,90 | 1,04 | 4,06 | 81,7 |
| 70 | 30 | 445 | 540 | 1,61 | 64,3 | 75,88 | 6,76 | 17,36 | 95,63 | 1,03 | 3,34 | 81,0 |
| 80 | 20 | 450 | 540 | 1,64 | 64,0 | 75,84 | 5,29 | 18,87 | 95,38 | 0,95 | 2,67 | 80,5 |
| 90 | 10 | 450 | 535 | 2,00 | 63,0 | 76,14 | 5,93 | 18,03 | 95,11 | 0,90 | 3,99 | 78,7 |
| 100 | -- | 455 | 535 | 2,00 | 57,6 | 78,00 | 5,90 | 16,00 | 95,26 | 0,68 | 4,06 | 70,3 |

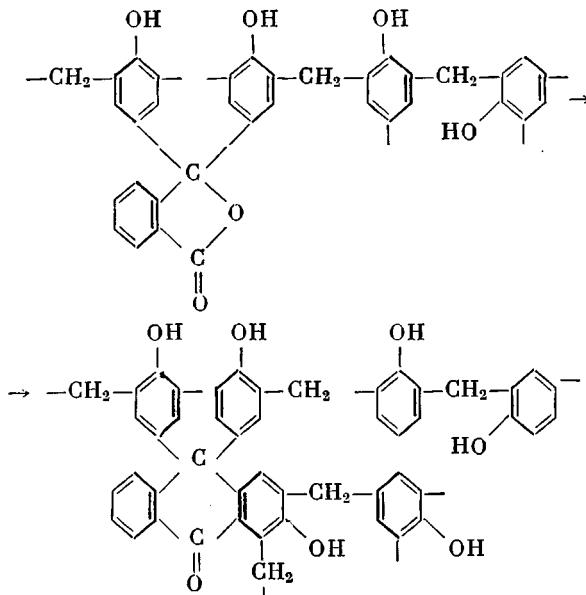
* Полимер нагревали до 900° в течение 66 мин.

** T_I и T_{II} — температуры, при которых образец полимера теряет соответственно 10 и 20% веса.

Как видно из этой таблицы, с увеличением содержания в смеси ФФР выход карбонизированного полимера при 900° вначале повышается, а затем падает. Наиболее высокий выход карбонизированного полимера (64,7%) наблюдался у сополимера, полученного из 60 вес.% ФФР и 40 вес.% МФФ. Этот сополимер имел также наименьшую скорость интенсивного разложения.

Кроме того, из этой таблицы видно, что с увеличением весовой доли ФФР увеличивается количество углерода в сополимере. Однако количество

углерода, участвующего в образовании твердого карбонизированного полимера, увеличивается до определенного предела, а затем начинает уменьшаться. У сополимера на основе 60 вес.% ФФР и 40 вес.% МФФ выход углерода достигает максимального значения, равного 81,7%. Эти результаты можно объяснить тем, что лактонный цикл фенолфталеина в присутствии ФФР способствует образованию дополнительных спивок [3], по-видимому, по следующей схеме:



Эта реакция аналогична реакции пиromеллитового ангидрида с ароматическими соединениями (дифенилом, терфенилом, антраценом, нафтилином), описанной Полем и Энгельгардом [4].

Синтез фенолфталеин-фенолформальдегидных сополимеров был нами осуществлен также и путем непосредственной конденсации фенола и фенолфталеина с формальдегидом. В этом случае удалось избежать применения органических растворителей и довольно трудоемкой операции для практики выделения метилольных производных фенолфталеина.

Было найдено, что при содержании фенола $\geqslant 40$ вес.% по отношению к фенолфталеину их реакционная смесь с формалином при 90–100° является гомогенной. Поэтому фенолфталеин-фенолформальдегидный сополимер *, содержащий 40% фенолфталеина и 60% фенола, получили непосредственным взаимодействием смеси исходных компонентов с водным раствором формальдегида.

Таблица 2
Влияние условий синтеза на выход карбонизированного полимера

| Исходные компоненты, моли | | Выход карбонизированного полимера, % | Выход углерода, % |
|---------------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------|
| сумма фенолов | формальдегид | | |
| 1 | 1,2 | 64,7 | 82,3 |
| 1 | 1,5 | 63,4 | 80,1 |
| 1 | 1,8 | 61,4 | 79,8 |

1,8 молями формальдегида и в присутствии 25%-ного водного раствора аммиака в качестве катализатора.

В табл. 2 приведены результаты термогравиметрических испытаний таких сополимеров.

* В дальнейшем этот сополимер будет называться фенолфталеинсодержащим сополимером (ФФ-40).

Как видно из таблицы, с увеличением мольной доли формальдегида с 1,2 до 1,8 уменьшаются выход карбонизированного полимера и количество углерода, переходящего в карбонизированный полимер. Эти данные указывают на меньшую склонность углерода метиленовой группы участвовать в образовании карбонизированного полимера по сравнению с углеродом ароматической части сополимера. ФФ-40, полученный из 1 моля фенолов и 1,2 моля формальдегида, дает самые большие выходы карбонизированного полимера (64,7%) и углерода (82,3%). Термовой режим процесса получения опытной партии такого сополимера на заводе «Карболит» приведен на рис. 1. Как видно из этого рисунка, процесс получения ФФ-40 продолжается около шести часов. При этом понижение температуры через 1,5 часа после нагревания обусловлено введением в нагретую

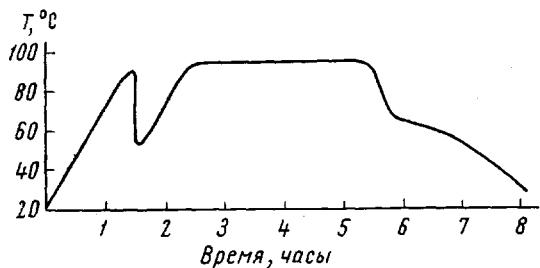


Рис. 1

Рис. 1. Термовой режим процесса получения ФФ-40

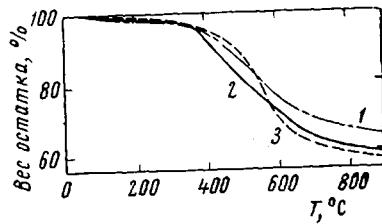


Рис. 2

Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения:

1 — ФФ-40, 2 — фенолфталеинформальдегидного и 3 — фенолформальдегидного полимеров

смесь фенолов раствора формалина комнатной температуры, а после 5,5 час.— отгонкой воды из реакционной массы в вакууме. Полученный ФФ-40 хорошо растворим в спирте, ацетоне и других органических растворителях и содержит около 5,8% свободного фенола. Время желатинизации и время отверждения сополимера на плитке при 150° соответственно равно 5 и 50 мин. Отверженный сополимер при многократной обработке щелочью с последующей нейтрализацией имеет обменную статическую емкость 24 мг NaOH на 1 г сополимера.

На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые ФФ-40 (кривая 1) и, для сравнения, термогравиметрические кривые фенолфталеинформальдегидного (кривая 2) и фенолформальдегидного (кривая 3) полимеров. Как видно из этого рисунка, характер разложения при термообработке ФФ-40 до 900° отличается от характера разложения фенолфталеинформальдегидного и фенолформальдегидного полимеров. Это отличие начинает проявляться в области интенсивного разложения (350—550°), где ФФ-40 разлагается медленнее, чем фенолфталеинформальдегидный полимер, и быстрее, чем фенолформальдегидный полимер. Однако при дальнейшей термообработке до 900° ФФ-40 разлагается с меньшей скоростью, чем оба вышеуказанных полимера.

На рис. 3 приведена скорость разложения ФФ-40 при различных температурах, определенная на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей. Если сравнить скорость разложения ФФ-40 со скоростью разложения фенолфталеинформальдегидного и фенолформальдегидного полимеров, приведенных в работе [1], то можно отметить, что разложение ФФ-40 в той же температурной области от 350 до 600° происходит более равномерно, несмотря на наличие максимумов при тех же температурах (пики при 370, 470 и 570°).

При пиролизе ФФ-40 в выделяющихся газообразных продуктах было найдено 10,6 мл/г навески CO₂, а при пиролизе фенолфталеинформальде-

гидного полимера CO_2 выделяется почти в три раза больше, т. е. 31,5 мл/г навески.

На рис. 4 приведена зависимость скорости газовыделения от температуры при нагревании ФФ-40 до 900° в течение 60 мин. Как видно из этого рисунка, отличительной особенностью сополимера от полимеров на основе фенолфталеина и фенола [1] является отсутствие максимума на кривой скорости газовыделения около 470° , интенсивное газовыделение наблюдается только в области температур 650 — 670° , которая, по-видимому, и соответствует начальной стадии процесса карбонизации.

В табл. 3 приведены результаты испытаний прочности при сдвиге стальных пластинок, склеенных композициями на основе ФФ-40 (компо-

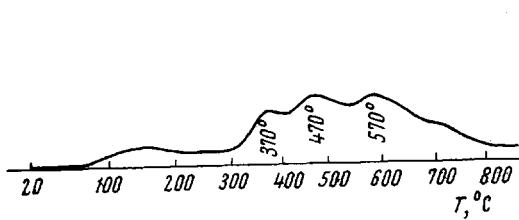


Рис. 3. Скорости разложения при термообработке ФФ-40 до 900°

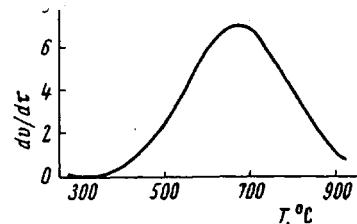


Рис. 4. Дифференциальная скорость газовыделения ФФ-40 при термообработке до 900°

зиция 1) и фенолформальдегидного полимера (композиция 2). Как видно из этой таблицы, предел прочности при сдвиге стальных пластинок, склеенных композицией на основе ФФ-40, выше, чем для фенолформальдегидного полимера, независимо от продолжительности и температуры старения образцов. Так, после 24 час. нагревания при 350° стальные пла-

Таблица 3

Предел прочности при сдвиге стальных пластинок, склеенных различными композициями

| Композиции на основе | Предел прочности при сдвиге ($\tau_{\text{сдв}}$), кГ/см ² при температуре испытания | | | | | | | |
|--|---|---------|----------|-----------------------------------|----------|------------------------------------|---------|---------|
| | температура испытания, °C | | | старение при 300° , 5 час. | | старение при 350° , 24 часа | | |
| | 20 | 300 | 350 | 20 | 300 | 350 | 20 | 350 |
| ФФ-40 (1) Фенолформальдегидного полимера (2) | 181 175 | 48 — | 22 16 | 75 103 | 52 45 | 15 7 | 14 0 | 24 0 |

стинки, склеенные композицией на основе ФФ-40, имеют при 350° предел прочности при сдвиге 24 кГ/см^2 , а kleевой шов стальных пластинок, склеенных фенолформальдегидным полимером, в тех же условиях разрушается.

С целью практического использования ФФ-40 в качестве связующего для конструкционных материалов нами были изучены физико-механические свойства как «чистых» образцов, так и армированных пластиков на его основе. Механические испытания отверженных и прессованных (7—8 кГ/см²) образцов размером $15 \times 10 \times 4 \text{ мм}$ проводили на приборе Дин-стат в лаборатории физики полимеров ИНЭОС АН СССР.

В табл. 4 приведены механические свойства ФФ-40 и для сравнения механические свойства фенолформальдегидного полимера.

Как видно из этой таблицы, механические свойства указанных полимеров незначительно отличаются друг от друга.

Несколько иные результаты были получены при применении таких материалов в качестве связующего для стеклянного, асбестового и некоторых других волокон.

В табл. 5—7 приведены результаты испытаний механических свойств образцов некоторых армированных пластиков.

Таблица 4
Механические свойства полимеров

| Полимер | Удельная ударная вязкость, кГсм/см ² | Статический изгиб, кГ/см ² |
|------------------------------|---|---------------------------------------|
| ФФ-40 | 5,4 | 239 |
| Фенолформальдегидный полимер | 1,9 | 395 |

Таблица 5
Механические свойства некоторых армированных пластиков

| Образец | Удельная ударная вязкость, кГсм/см ² | Статический изгиб, кГ/см ² |
|--|---|---------------------------------------|
| Стеклопластик с 30% ФФ-40 | 24,1 | 965 |
| Стеклопластик с 30% фенолформальдегидного полимера | 17,8 | 645 |
| Стеклопластик с 30% фенолфталеин-формальдегидного полимера | 70,1 | 2068 |
| Текстолит с 30% ФФ-40 | 26,5 | 1300 |
| Текстолит с 30% ФФ-40 (после термообработки до 900°) | 10,0 | 1600 |

Таблица 6
Механические свойства стеклопластиков

| Наименование материала | Содержание полимера в материале, % | Предел прочности при разрыве, кГ/см ² | Предел прочности при статическом изгибе, кГ/см ² | Предел прочности при сдвиге (сколывании) вдоль слоев, кГ/см ² | Твердость (по Бринеллю), кН/см ² | Адгезия на грибах, кН/см ² (отрыв между слоями) |
|---|------------------------------------|--|---|--|---|--|
| Стеклоткань КТ-II с ФФ-40 | 43,2 | 1800 | 3020 | 205 | 294,4 | 234 |
| Стеклоткань КТ-II с фенолформальдегидным полимером | 44,9 | 1004 | 1520 | 264 | 211,4 | 200 |
| Стеклоткань КТ-II со смесью 50% ФФ-40 и 50% фенолфталеинэпоксидного полимера | 46,1 | 1337 | 2230 | 162 | 247,0 | — |
| Стеклоткань КТ-II со смесью 50% фенолформальдегидного полимера и 50% фенолфталеинэпоксидного полимера | 36,1 | 2050 | 3150 | 262 | 250,9 | — |

Как видно из этих таблиц, изделия на основе полимеров, содержащих в своем составе фенолфталеин, обладают лучшими механическими свойствами, чем изделия на основе фенолформальдегидного полимера. Например, применение ФФ-40, а также фенолфталеинформальдегидного полимера в качестве связующих для стеклоткани позволяет получать мате-

риалы, механические свойства которых приближаются к свойствам стеклопластиков, полученных на основе смесей с эпоксидными полимерами (табл. 6, два последних образца). Это, по-видимому, можно объяснить высокой адгезией связующего к минеральному волокну благодаря наличию полярных лактонных групп. Асбофрикционные материалы на основе фенолфталеинсодержащего сополимера имеют также хорошие физико-механические показатели.

Таблица 7
Механические свойства стеклопластиков

| Наименование материала | Предел прочности при статическом изгибе, кГ/см ² | | | | Предел прочности при растяжении, кГ/см ² | Предел прочности при сжатии, кГ/см ² | | |
|---|---|------|------|------|---|---|--|--|
| | Температура испытания, °С | | | | | | | |
| | 20 | 300 | 20 | 20 | | | | |
| Стеклопластик на основе ФФ-40, модифицированный кремнийорганическим полимером | 3256 | 1810 | 4607 | 3316 | | | | |
| Стеклопластик на основе фенолформальдегидного полимера, модифицированного кремнийорганическим полимером | 2610 | 1250 | 3705 | 1610 | | | | |

Таблица 8
Свойства асботекстолитовых покрытий

| Метод изготовления | Связующее | Содержание летучих в пропитанной ткани, % | Содержание полимера в асботекстолите, % | Влагонабухание при 6 атм. в течение 3 суток, % | Уд. вес. г/см ³ |
|-----------------------------------|-------------------------|---|---|--|----------------------------|
| Прессование, 5 кГ/см ² | Бакелитовый лак марки А | 7,1 | 38,55 | 3,2 | 1,54 |
| То же | ФФ-40 | 7,1 | 44,15 | 1,49 | 1,57 |
| » » | ФФ-40 | 5,0 | 47,30 | 1,07 | 1,51 |
| Вакуумформование | Бакелитовый лак марки А | 4,9 | 47,75 | 6,23 | 1,31 |
| То же | ФФ-40 | 4,1 | 58,6 | 3,75 | 1,39 |

В табл. 8 приведены свойства асботекстолитовых покрытий на основе ФФ-40 и бакелитового лака марки А. Из этой таблицы видно, что замена фенолформальдегидного лака в асботекстолитах на фенолфталеинсодержащее связующее приводит к получению материалов, имеющих в два раза меньшее влагопоглощение.

Выходы

- Синтезированы сополимеры на основе фенола с фенолфталеином и изучена их термостойкость.
- Найдено, что фенолфталеинсодержащие сополимеры обладают большей термостойкостью, чем фенолформальдегидные полимеры.
- Показано, что армированные материалы (стеклопластики, текстолиты, асботекстолиты) на основе фенолфталеинсодержащего сополимера имеют лучшие физико-механические свойства, чем аналогичные материалы на основе фенолформальдегидного полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, Е. В. Коршак, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А9, 1952, 1967.
 2. Авт. свид. 172489, 1962; Бюлл. изобретений, 1965, № 13, 70.
 3. R. McNeill, D. E. Weiss, Austral. J. Chem., 12, 643, 1959; R. McNeill, D. E. Weiss, Proc. Conf. Carbon, Buffalo, 4th, 1959, 281, 1960.
 4. H. A. Pohl, R. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 400, 1962.
-

THERMOSETTING COPOLYMERS ON BASIS OF PHENOLPHTALEIN

*V. V. Korshak, L. A. Sergeev, V. K. Shitikov, A. A. Severov,
I. Kh. Nazmutdinova, S. G. Zheltakova, V. F. Burlutskii,
B. A. Kiselev, V. V. Yaremenko*

Summary

Synthesis of copolymer on basis of phenol and phenolphthalein is described. The copolymers show better thermostability than phenolformaldehyde polymers. Reinforced materials based on the copolymers have better physico-mechanical behaviour than the ones based on phenolformaldehyde polymer.