

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1969

Том (A) XI

№ 4

УДК 541.64:678.632

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА
С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

B. П. Пшеницына, M. B. Котрелев

Взаимодействие гексаметилентетрамина с новолачными фенолформальдегидными смолами и факторы, влияющие на этот процесс, во многом остаются неясными. В последнее время появились работы, посвященные изучению процесса отверждения фенольных смол методом дифференциального-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) [1—4]. Однако результаты, полученные в этих работах, зачастую не совпадают, а интерпретация наблюдаемых тепловых эффектов до некоторой степени произвольна. Поэтому нам казалось целесообразным исследовать процесс отверждения на модельных продуктах — феноле и гексаметилентетрамине, изомерах диоксидифенилметана и гексаметилентетрамине, методом ДТА и ТГА, привлекая для интерпретации результатов ИК-спектроскопию.

Для исследования были взяты смеси кристаллических фенола и гексаметилентетрамина (ГМТ) в мольных соотношениях 1 : 1; 2 : 1; 4 : 1; 5 : 1. Для термографических исследований использовали дериватограф. Скорости нагрева в опытах варьировали от 3 до 0,7°/мин. при максимальной чувствительности ДТА и ТГА. Нуль ДТА перед началом опыта приводили к одному и тому же положению на шкале. Навеска для испытаний составляла 0,190—0,200 г. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Н-800, призма из NaCl. Образцы готовили в виде пасты в вазелиновом масле. Исследовали спектральные области 4000—3000 cm^{-1} и 1700—700 cm^{-1} , ИК-спектры и термограммы образцов смесей снимали через определенные промежутки времени после момента смешения.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры образцов фенола, ГМТ и их смеси приведены на рис. 1, из которого видно, что спектр смеси не является суммарным: в спектре имеются новые полосы, а также полосы, расщепившиеся и сместившиеся по частоте. Полоса валентных колебаний гидроксильной группы фенола в спектре смеси значительно смешена в сторону низких частот. Максимум полосы перекрывается поглощением CH-групп вазелина, и в спектре видно лишь крыло с частотой около 3150 cm^{-1} . В области 1700—700 cm^{-1} имеются новые полосы поглощения: 685, 784, 1025, 1276 cm^{-1} , полоса симметричных валентных колебаний C—N, проявлявшаяся в спектре ГМТ у частоты 1009 cm^{-1} , в спектре смеси расщепилась в дуплет 1000 и 1010 cm^{-1} .

Изучена зависимость интенсивности и формы полос от молекулярного состава и времени взаимодействия фенола с ГМТ при комнатной температуре. Как видно из рис. 2, а, б, в, при увеличении концентрации фенола величина расцепления возрастает. В спектре смеси 2 : 1 в течение суток

происходят изменения, связанные с возрастанием интенсивности новых полос и усилением расщепления полос 1010 cm^{-1} (рис. 2, б, г, д). Термограммы кристаллических фенола и ГМТ приведены на рис. 3, а, б. Фенол имеет эндотермический пик плавления при 41° ; потери в весе до плавления, во время плавления и при нагревании до 60° не наблюдается. Образец начинает терять вес после 60° и при 100° потери веса составляют 13%. На термограмме ГМТ не наблюдается тепловых эффектов. После достижения 100° начинается заметная потеря в весе.

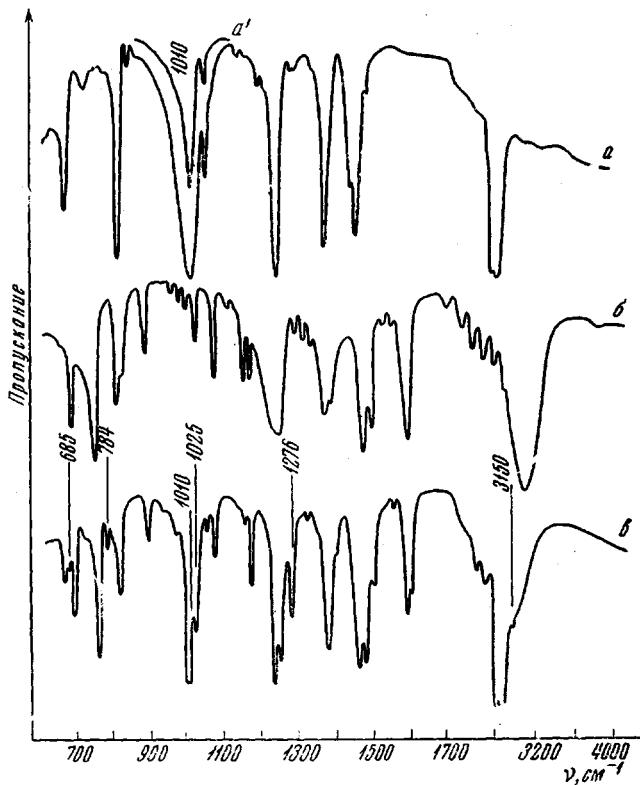


Рис. 1. ИК-спектры (паста в вазелиновом масле):
α — гексаметилентетрамин, α' — ГМТ в тонком слое, β — фенол;
δ — смесь фенол-гексаметилентетрамин 2 : 1

Термограммы смеси фенол — ГМТ (2 : 1) получены для 6 образцов, выдержаных при комнатной температуре в течение 20, 60 мин., 3, 6, 8, 24 час. с момента смешения. Из рис. 3, в — з видно, что пик плавления фенола уменьшается в зависимости от времени, прошедшего с начала смешения, и почти полностью исчезает после 8 час. Пику плавления фенола сопутствует экзотермический пик, проявляющийся в области 45° . Одновременно с уменьшением пика плавления фенола во времени уменьшается и экзотермический пик. Через 8 час. после смешения на термограмме не наблюдается тепловых эффектов в данной температурной области. В первых трех образцах (20, 60 мин и 3 часа) потери в весе при 100° составляют 12% от веса фенола. После длительной выдержки, когда на термограмме не наблюдается пика плавления фенола, потеря в весе при 100° составляет 8,5% от веса фенола.

При дальнейшем нагреве на термограмме наблюдается два ярко выраженных эндотермических пика (рис. 4) — пик в области 107° , который начинается при 80° и является сложным пиком, и узкий — 127° ; а также два экзотермических пика — 138 и 150° . Время выдерживания смеси при

комнатной температуре не влияет на величину этих тепловых эффектов. Кривая весовых потерь имеет сложный характер: значительные весовые потери начинаются после 60° и достигают максимальной скорости при 127° .

При повторном нагревании одного и того же образца после пика 107° термограмма относительно хорошо воспроизводится, при повторном нагревании образца после пика 127° первоначальный вид термограммы не воспроизводится: никаких тепловых эффектов не наблюдается.

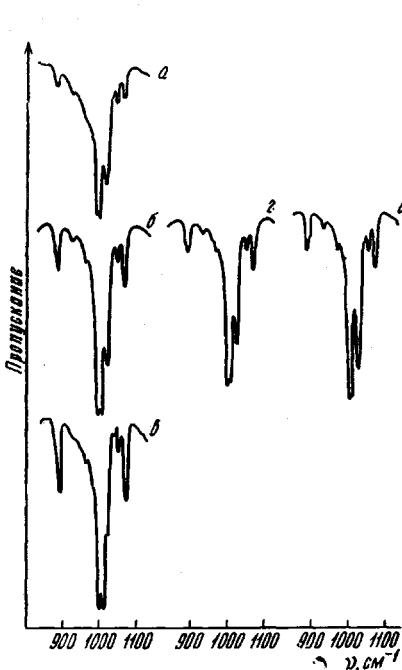


Рис. 2

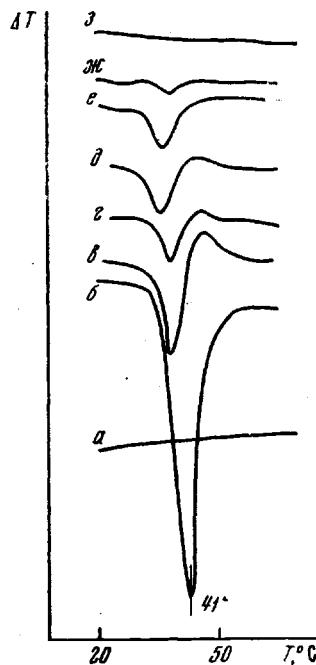


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры смесей фенол — ГМТ сняты в момент приготовления
а — 1 : 1; б — 2 : 1; в — 4 : 1; г — смесь 2 : 1 снята через 3 часа после смешения;
д — 2 : 1 через сутки

Рис. 3. Термограммы фенола, ГМТ и их смесей в области температур плавления фенола:
а — ГМТ; б — фенол, в — 2 : 1 через 20 мин. после приготовления; г — 1, д — 3,
е — 6, ж — 8, з — 24 час.

На величину экзотермического пика 138° в значительной степени влияет соотношение компонентов смеси (рис. 5). Величина пика резко возрастает с увеличением содержания фенола в смеси. При соотношении 5 : 1 пик так велик, что происходит смазывание соседнего эндотермического пика 127° , который поэтому смещен по температуре к 123° .

На рис. 6 представлены термограммы смесей изомеров 2-2' и 4-4' диоксицифенилметанов (ДФМ) и ГМТ (мольные соотношения 1 : 1). Термограмма смеси 2-2'-изомера ДФМ имеет тот же вид в области 90 — 140° , что и фенол с ГМТ в соотношении 2 : 1, но эндотермический пик в области 107° полностью не проявляется. При 105° начинается выделение тепла. Эндотермический пик при 124° является суммой эндо- и экзотермических пиков в области температур 105 — 140° . Эндотермический пик значительно больше экзотермического и сдвинут относительно его несколько влево.

Все тепловые эффекты на термограмме смеси 4-4' ДФМ с ГМТ смешены примерно на 20° в область высоких температур по сравнению с 2-2'-ДФМ с ГМТ.

Первый эндотермический пик имеет место при 127° ; второй пик — $125—150^\circ$ с минимумом при 137° является, по-видимому, суммой эндо- и экзотермических пиков.

Температуре 137° соответствует и максимальная скорость потери в весе. До начала суммарного выражения этих пиков потеря в весе незначительны.

Данные ИК-спектроскопии однозначно свидетельствуют о том, что после смешения фенола с ГМТ при комнатной температуре эти вещества образуют молекулярное соединение. Об образовании молекулярных соединений в условиях совместной кристаллизации из водных растворов уже сообщалось [5, 6]. Из наших данных следует, что взаимодействие в образовавшемся соединении обусловлено возникновением водородных связей между протоном фенольной гидроксильной группы и азотом в молекуле ГМТ.

Наличие межмолекулярных водородных связей приводит к значительному сдвигу полосы валентных колебаний OH-группы. Включение азота в водородную связь изменяет симметрию молекулы ГМТ, что приводит к снятию вырождения и расщеплению полосы симметричного колебания C—N, которое увеличивается с увеличением мольной доли фенола (рис. 2).

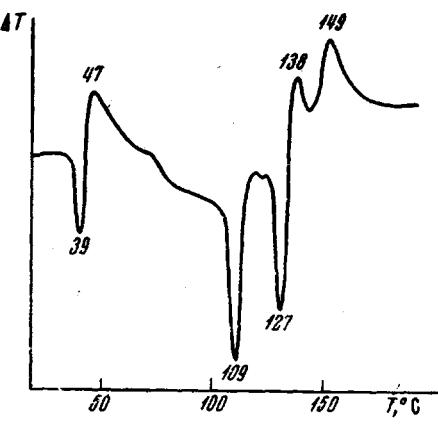


Рис. 4. Термограмма смеси фенол — GMT (2:1) (скорость нагрева $0,7^\circ/\text{мин}$)

также свидетельствуют о том, что образование соединения фенол — GMT происходит при комнатной температуре. На термограмме этот процесс выражен в уменьшении пика плавления фенола и появлении экзотермического при пике 45° (рис. 3). Последний обусловлен ускорением взаимодействия фенола и GMT при температуре плавления фенола. Поскольку контакт реагентов в твердой фазе ослаблен, то образование соединения растянуто во времени и при комнатной температуре оно может продолжаться до суток. Об этом можно судить по исчезновению пика фенола на термограммах и изменению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах во времени (рис. 2, 3). Кроме того, образцы смеси, предварительно прогретые при 60° , не дают на термограммах пика плавления фенола, не участвующего во взаимодействии с GMT. Несмотря на то что соединение фенол — GMT связано относительно непрочными межмолекулярными связями, их энергия достаточна, чтобы уменьшить весовые потери фенола в смеси по сравнению с чистым фенолом.

Термограммы отражают различные стадии процесса взаимодействия фенола с GMT. Первая стадия этого процесса — образование молекулярного соединения за счет водородных связей находит свое проявление в возникновении экзотермического пика у 50° (рис. 4). Широкая размытая полоса эндотермического процесса может быть связана с частичным разрушением тех водородных связей, которые ослаблены стерическими факторами. Пик 107° достаточно узкий и может быть отнесен к процессу плавления соединения фенол — GMT. Это предположение подтверждается тем, что термограмма при повторном нагревании после этого пика хорошо воспроизводится. Кроме того, в спектре образца, снятом после охлаждения, исчезает тонкая структура большинства полос поглощения, как это обычно бывает при разрушении кристаллической решетки.

Химическое взаимодействие на термограмме выражено двумя тепло-

выми эффектами: первый — разрушением валентных связей в молекуле ГМТ — процесс эндотермический, быстро развивающийся. И действительно, пику 127° соответствует максимальная скорость на кривой весовых потерь, так как распад молекулы ГМТ идет с выделением аммиака [7] и образованием диметиламинных и метиленовых радикалов. Второй процесс — присоединение осколков ГМТ к фенолу в *пара*- или *ортого*-реакцион-

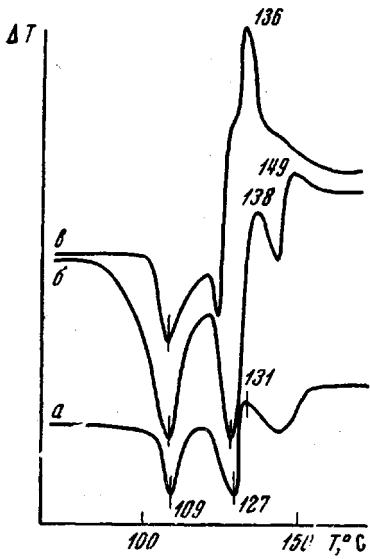


Рис. 5

Рис. 5. Термограмма смесей фенола — ГМТ:
а — 1 : 1; б — 2 : 1; в — 5 : 1

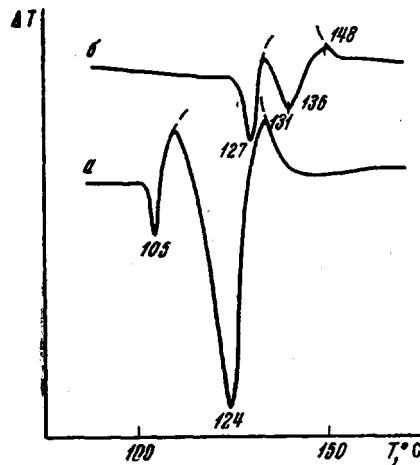


Рис. 6

Рис. 6. Термограмма смесей изомеров диоксилфенилметанов с ГМТ в соотношении 1 : 1:
а — 2-2'-изомер, б — 4-4'-изомер. Пунктиром обозначено предполагаемое положение пика экзотермического процесса

носспособное положение экзотермический, следующий непосредственно за первым. На термограмме имеются два температурных максимума 138° и 150° (рис. 4). Подтверждением связи пика 138° с реакцией фенола с ГМТ является зависимость его величины от содержания фенола (чем больше фенола, тем больше реакционных центров, тем больше величина пика). При большом избытке фенола (5 : 1) эндотермический пик 127° почти полностью перекрывается бурно протекающим экзотермическим (рис. 5).

Для выяснения происхождения экзотермических пиков были исследованы смеси изомеров 2-2'- и 4-4'-ДФМ с ГМТ. С точки зрения реакционной способности изомеры отличаются друг от друга тем, что при реакции 4-4'-изомера с ГМТ замещение идет только в *ортого*-положение фенола, а в изомере 2-2' реагируют два *пара*- и два *ортого*-положения. Известно [8], что *пара*-положение в феноле более реакционноспособно, и поэтому происходящий в области 130 — 140° экзотермический процесс в смеси 2-2'-ДФМ относится к замещению *пара*-положения, а смешанный экзотермический процесс к 150° в 4-4'-ДФМ — к реакции в *ортого*-положение. Следовательно, экзотермические пики на термограмме фенол — ГМТ можно интерпретировать следующим образом: 138° — замещение фенольного ядра в *пара*-, а 150° — реакция фенольного ядра в *ортого*-положение.

Химическое взаимодействие между фенолом и ГМТ, происходящее при нагревании выше 80° , приводит к изменению в ИК-спектрах образцов,

проявляющимся в появлении в спектрах полос поглощения, связанных с замещением в фенольном (полосы 760 см^{-1} орто- и 830 см^{-1} — пара-замещения).

Таким образом, процессы, происходящие при смешении фенола с ГМТ, можно представить следующим образом: при комнатной температуре происходит образование комплексного соединения за счет водородных связей, возникающих между азотом ГМТ и водородом гидроксильной группы фенола; при 107° происходит плавление этого соединения; при 127° разрушаются валентные C—N в молекуле гексаметиленететрамина, ослабленные водородной смесью; при 138° происходит замещение водорода в *пара*-, а при 150° в *ортого*-положениях фенольных ядер.

Авторы благодарят А. Н. Шабадаша за постоянный интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Методами дифференциального-термического и термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии исследован процесс взаимодействия фенола с гексаметиленететрамином (ГМТ), являющийся модельным для реакции отверждения фенольных смол ГМТ.

2. Показано, что химическое взаимодействие между фенолом и ГМТ происходит вследствие ослабления валентных связей C—N в молекуле ГМТ водородными связями между азотом и гидроксильной группой фенола в образовавшемся молекулярном соединении фенол—ГМТ.

3. Установлено, что замещение в *пара*- положение фенольного ядра происходит при более низких температурах, чем замещение в *ортого*-положение.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
29 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Попов, И. С. Друяни, Б. Г. Варшал, Пласт. массы, 1964, № 5, 15.
2. R. H. White, T. Rust, J. Appl. Polymer Sci., 9, 777, 1965.
3. R. Burna, E. W. Orrele, J. Mater. Sci., 1967, № 2, 72.
4. Z. Katovic, J. Appl. Polymer Sci., 11, 85, 1967.
5. A. Zinke, I. Hanus, Monatsh. Chem., 78, 311, 1948.
6. B. Tollens, H. Mashatos, Liebig's Ann. Chem., 272, 271, 1893.
7. С. Танака, М. Ямао, М. Кавакута, Annuel Rept. Engng Res. Inst. Fac. Engng Univ., Tokyo, 23, 38, 1965.
8. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, гл. VI, Изд-во иностр. лит., 1959.

ABOUT MECHANISM OF PHENOL INTERACTION WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

V. P. Pshenitsyna, M. V. Kotrelev

Summary

Reaction of phenol with hexamethylenetetramine (HMT) in solid phase is studied by means of DTA, TGA and infrared spectroscopy. At room temperature molecular compounds due to hydrogen bonds between HMT nitrogen and hydrogen of phenol hydroxyle group arise. At 107°C the compound melts, at 127°C C—N bonds in HMT molecule weakened with hydrogen bonds are ruptured, at 138°C sustitution of hydrogen in para- and at 150°C in ortho — position in phenol rings occur.