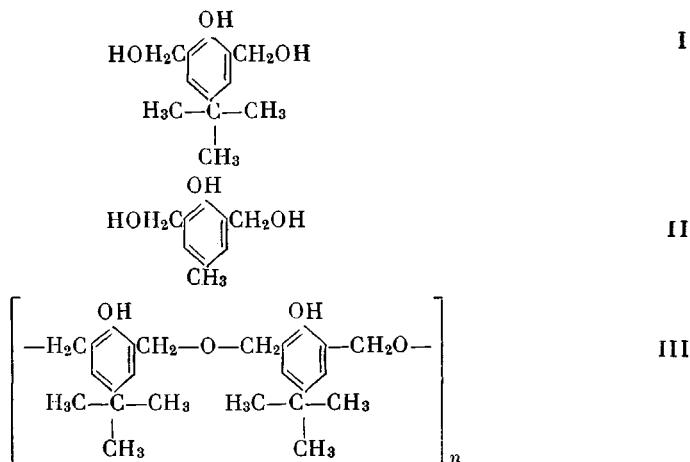


**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
ДИМЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ И ПОЛИОКСИБЕНЗИЛОВЫХ  
ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ**

***B. И. Куряченков, Л. М. Куряченкова, Л. А. Игонин***

Полиоксибензиловые эфиры на основе фенола и его производных представляют своеобразный и интересный тип полимеров, исследованию которых уделяется значительное внимание [1—5]. По мнению ряда исследователей при отверждении резольных фенольноформальдегидных смол важную роль играет образование и разрушение диметиленэфирных мостиков. Кроме того, полиоксибензиловые эфиры (ПОБЭ), обладающие рядом специфических свойств, находят самостоятельное техническое применение [6, 7]. Вместе с тем в литературе имеются противоречивые данные о температурных пределах образования и распада диметиленэфирных связей. Так, в [2] предполагают, что образование эфирных мостиков происходит непосредственно после плавления исходного материала. Однако, в работе [5], в которой методом ДТА исследованы реакции салигенина, утверждается, что образование и разрушение эфирных мостиков происходит при 200°, т. е. значительно выше температуры плавления салигенина (70°). В настоящей работе для изучения особенностей образования и распада диметиленэфирных связей использовали метод ДТА под давлением.

Конструкция прибора и методика эксперимента описаны ранее [8]. Для исследования использовали диметиольные производные *n*-трет.бутилфенола (I) и *n*-крезола (II) (рис. 1), полученные по методу [9, 10] и очищенные многократной перекристаллизацией, а также ПОБЭ (III) на основе *n*-трет.бутилфенола, полученные по методике [7].



На рис. 1 приведены термограммы изучаемых соединений.

На термограмме соединения I при атмосферном давлении (рис. 1, а) наблюдается эндотермический пик 1 при 75° и экзотермический пик 3 при 215°. ДТА при давлении 500 кГ/см<sup>2</sup> вызывает разделение пика 1 на два пика 1 и 2 (рис. 1, б). Увеличение внешнего давления до 3000 кГ/см<sup>2</sup> приводит к сдвигу обоих пиков в сторону более высоких температур, причем этот сдвиг более заметен для пика 2 (рис. 1, в).

Для выяснения природы пиков 1 и 2 повышение температуры при проведении ДТА под давлением 3000 кГ/см<sup>2</sup> прерывали при температурах, отмеченных на термограмме вертикальными черточками (рис. 1, в).

Образцы охлаждали до комнатной температуры и исследовали методами ИК-спектроскопии (рис. 2) и рентгенографии.

При нагревании соединения I до 120°, т. е. выше температуры пика 1, изменений в ИК-спектрах (рис. 2, а, б) и рентгенограммах не наблюдается, что свидетельствует о сохранении охлажденным образцом исходной кристаллической структуры. Таким образом, пик 1 появляется в результате плавления соединения I. При нагревании образца выше температуры пика 2 (до 145°) в его ИК-спектре (рис. 2, в) появляется полоса 1070  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная появлением эфирных связей, возникающих вследствие взаимодействия метилольных групп. Одновременно на рентгенограмме этого образца наблюдается исчезновение рефлексов кристаллической структуры и появление размытого гало, что свидетельствует об аморфизации образца. При многократном прогревании одно-

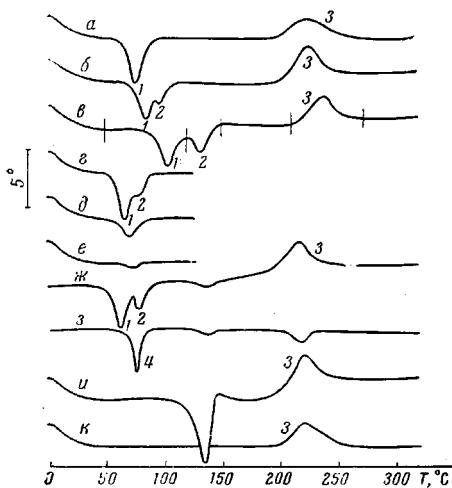


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы соединений I (а — ж); II (к) и III (к); з — кривая ДТГА соединения I

Рис. 2. Давление,  $\text{kG}/\text{см}^2$ : а, г — 1, б — 500, в — 3000. ИК-спектры, полученные после прогревания 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола до 50 (а), 120 (б), 145 (в), 205 (г) и 270° (д)

го и того же образца наблюдается сначала раздвоение и затем полное исчезновение пиков в области 75° (рис. 1, г — е), что также обусловлено протеканием химической реакции. Наконец проведением эксперимента на дериватографе при скорости нагревания менее 1 град/мин также удается разделить пики плавления и образования эфирных связей (рис. 1, ж). Кроме того, на кривой ДТГА (рис. 1, з) обнаруживается пик потери веса 4, который связан с выделением воды при образовании эфирных мостиков. Таким образом, рядом независимых методов установлено, что появление пика в области 75° при проведении дифференциального термического анализа 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола при атмосферном давлении обусловлено наложением двух процессов: плавления исходного вещества и взаимодействия метилольных групп с образованием диметилен-эфирных связей.

На термограмме соединения II при атмосферном давлении также наблюдаются два пика: эндотермический пик при 130° и экзотермический пик при 220° (рис. 1, к). Полученные нами спектроскопические и рентгенографические данные свидетельствуют о протекании химической реак-

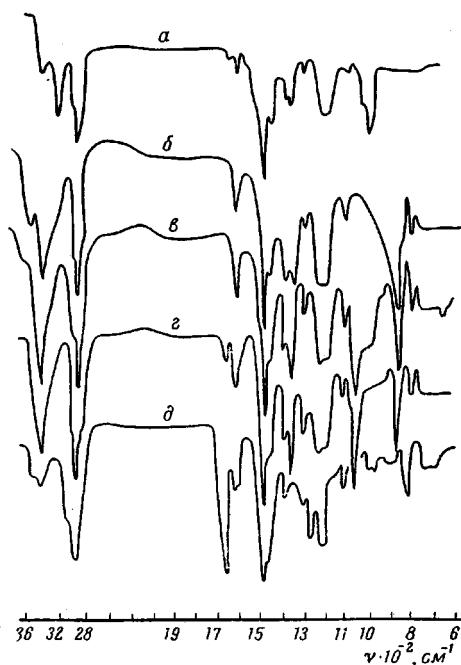


Рис. 2

ции в области эндотермического пика при  $130^\circ$  с образованием эфирных мостиков ( $130^\circ$  — температура плавления соединения II), однако разделить этот эндоэффект на два пика не удалось ни наложением давления, ни медленным нагреванием.

Экзотермический пик при  $220^\circ$  на кривых ДТА соединений I и II связан с разрушением образовавшихся диметиленэфирных связей, о чем свидетельствует исчезновение характерной полосы  $1070 \text{ см}^{-1}$  у образцов, нагретых выше  $220^\circ$  (рис. 2,  $g$ ,  $\delta$ ). Это заключение подтверждает также ДТА полиоксибензиловых эфиров (рис. 1,  $\kappa$ ). Интересно, что внешнее давление вначале способствует разрушению диметиленэфирных связей (площадь пика достигает максимума при  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ), а затем тормозит эту реакцию.

### Выходы

1. Проведение дифференциального термического анализа 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола под давлением позволяет разделить эндотермический пик при  $75^\circ$  на два пика, соответствующих плавлению исходного вещества и последующей реакции взаимодействия метилольных групп с образованием диметиленэфирных мостиков.

2. Экзотермический пик при  $220^\circ$  на термограммах 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола, 2,6-диметилол-4-крезола и полиоксибензиловых эфиров обусловлен распадом образовавшихся диметиленэфирных мостиков с образованием метиленовых.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
22 VIII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Martin, *The Chemistry of Phenolic Resins*, New York — London, 1956.
2. G. Ruse, *Kunststoffe*, **45**, 137, 1955.
3. J. G. Nakamura, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **64**, 8, 392, 1961.
4. Л. А. Игонин, К. И. Турачанинова, Докл. АН СССР, **150**, 1280, 1963.
5. P. Z. Katovic, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 89, 1967; **2**, 95, 1967.
6. Авт. свид. 226837, 1967, Бюлл. изобретений, 1968, № 21.
7. Л. М. Кураченко, Диссертация, 1968.
8. В. И. Кураченко, В. М. Петраков, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед. **B12**, 127, 1970.
9. Д. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957.
10. A. M. Coebner, *Angew. Chemie*, **46**, 251, 1933.

УДК 678.63:539.2

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭПОКСИДОВ

*И. М. Гурман, А. Б. Шолохова, А. С. Фрейдин,  
Ву Ба Кiem, Л. А. Гриневская, А. Д. Бернацкий,  
М. С. Акутин*

Вопросам структурных превращений поликонденсационных олигомеров в настоящее время уделяется большое внимание. Это вызвано стремлением управлять реакцией трехмерной поликонденсации, а также регулировать структурные превращения модификацией олигомеров, что позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Известно, что характер структурирования полиэпоксидов отличается большой сложностью [1, 2]. Свойства конечного продукта в значительной степени определяются завершенностью процесса структурирования и составом композиции.