

ОБ ИЗОМЕРИИ В РЯДУ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ РЕЗОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

М. И. Силинг

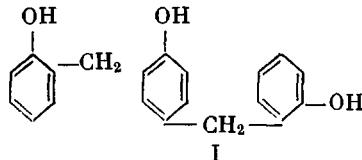
Фенолформальдегидные резольные смолы, как правило, весьма неоднородны по своему составу. В этом заключается одна из главных причин, приводящих к возникновению в отверженном полимере (резите) структурных дефектов пространственной сетки. Предполагается, что подобные дефекты вызывают резкое ухудшение механических свойств полимера [1]. Как показано в [2], резит, имеющий регулярную структуру с максимальной частотой расположения химических узлов, обладает повышенной деформационной устойчивостью. Неоднородность состава резольных смол обусловлена тем, что молекулы полимера могут отличаться друг от друга длиной основной цепи, ее строением, количеством групп CH_2OH и их взаимным расположением. Количественная оценка влияния этих факторов на состав резольных смол связана с необходимостью определения числа изомеров для продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом. Холингдэл и Мегсон [3] вывели формулы, позволяющие рассчитать возможное число изомеров для продуктов фенолформальдегидной новолачной поликонденсации. Способы определения числа изомеров резольного типа в литературе не описаны.

Обозначим r — число фенольных колец в резольной молекуле, n — число *ортого*- и *пара*-положений, которые могут быть заняты метилольными группами, m — число метилольных групп в молекуле, N — число изомерных соединений с данными r и m , T_r — общее число соединений с данным r и различными m (от 0 до n). Очевидно, что $n = r + 2$.

Назовем комбинацией определенное распределение групп CH_2OH по свободным *ортого*- и *пара*-положениям фенольных колец. Такие комбинации, которые соответствуют одному и тому же изомеру, будем называть эквивалентными. Если строение основной цепи резольной молекулы таково, что эквивалентные комбинации отсутствуют, то возможное число изомеров будет равно числу сочетаний из n элементов по m , т. е.

$$N = C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (1)$$

Например, число изомеров, содержащих по три метилольных группы, которые могут быть получены из трехъядерного метиленфенола I



равно $C_5^3 = \frac{5!}{3! \cdot 2!} = 10$.

В общем случае число изомеров может быть меньше, чем C_n^m вследствие двух причин: 1) в молекуле могут быть концевые фенольные звенья, связанные с остальной частью молекулы через *пара*-положение. Свободные *ортого*-положения таких колец будут эквивалентны друг другу; 2) молекула может иметь ось симметрии второго порядка.

Чтобы учесть влияние эквивалентных концевых *ортого*-положений на число изомеров, надо найти количество возможных комбинаций с участием одного из таких положений, и вычесть эту величину из C_n^m . Исключим

сначала одно, а затем два эквивалентных *ортоположения*, тогда оставшееся число комбинаций будет равно C_{n-1}^m и C_{n-2}^m соответственно. Разность этих величин дает число комбинаций с участием одного *ортоположения*. Обозначив через k число пар эквивалентных *ортоположений* (k может быть равно 0, 1 или 2), можно записать следующую формулу для числа изомеров в случае молекул, содержащих концевые фенольные ядра с эквивалентными *ортоположениями*

$$N = C_n^m - [(C_{n-1}^m - C_{n-2}^m)k - l] \quad (2)$$

Член l равен нулю, кроме случая, когда $k = 2$ и $m = 2$, при этом $l = 1$. Этот член представляет собой поправку на комбинации, в которых участвует по одному *ортоположению* от каждой пары.

Наличие в молекуле оси симметрии должно было бы уменьшить вдвое число изомеров, определяемое как C_n^m , если бы не было комбинаций, которые не имеют себе симметричных. Обозначим число таких комбинаций S . Тогда количество изомеров для резольных соединений, молекулы которых имеют ось симметрии, можно выразить так:

$$N = C_n^m - \frac{1}{2} (C_n^m - S) \quad (3)$$

Нетрудно показать, что для нечетного n , если m четно, $S = C_{(n-1)/2}^{m/2}$ а если m нечетно, $S = C_{(n-1)/2}^{(m-1)/2}$. В случае четного n , если m четно, $S = C_{n/2}^{m/2}$ а если m нечетно, то $S = 0$.

Несколько более сложна ситуация, когда молекула одновременно имеет и эквивалентные *ортоположения* и ось симметрии. В этом случае удобно разделить возможные комбинации на несколько типов, найти число изомеров, соответствующее каждому из них, а затем, сложив полученные величины, определить общее число изомеров. Используя соображения, аналогичные тем, на которых основывался вывод формул (2) и (3), можно записать выражения для определения числа изомеров, соответствующего комбинациям различных типов (табл. 1).

Таблица 1

Определение числа изомеров резольного типа для молекул, имеющих ось симметрии второго порядка и концевые звенья с эквивалентными *ортоположениями*

Тип комбинации	Число эквивалентных <i>ортоположений</i> , участвующих в комбинации	Число изомеров
С частичным участием эквивалентных <i>ортоположений</i>	1 2 (одного фенольного кольца) 2 (разных фенольных колец) 3 4	C_{n-4}^{m-1} C_{n-4}^{m-2} По формуле (3), где вместо m берется $(m-2)$, а вместо n — $(n-4)$ C_{n-4}^{m-3} По формуле (3), где вместо m берется $(m-4)$, а вместо n — $(n-4)$
С участием только эквивалентных <i>ортоположений</i>	1 2 3 4	1 2 1 1
Без участия эквивалентных <i>ортоположений</i>	—	По формуле (3), где вместо n берется $(n-4)$

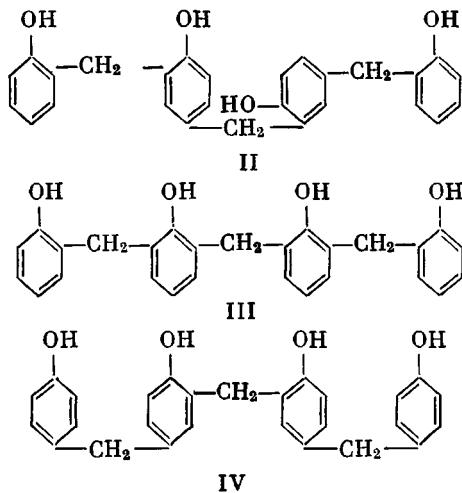
Рассмотрим применение полученных формул.

Расчет числа индивидуальных метилольных соединений, которые могут быть получены при реакции формальдегида с данным полиметиленфенолом. Если молекула последнего не имеет оси симметрии и не содержит эквивалентных *ортоположений*, то для такого случая

$$T_r = \sum_{m=0}^{m=n} N = C_n^0 + C_n^1 + C_n^2 + \dots + C_n^n \quad (4)$$

Из комбинаторного анализа [4] известно, что сумма, расположенная в правой части этого уравнения, равна 2^n , при этом величина C_n^0 принимается равной единице. (Член C_n^0 соответствует исходной новолачной молекуле, не содержащей метилольных групп.) Следовательно, в рассматриваемом случае искомое число метилольных производных будет равно $2^n - 1$. В остальных случаях для расчета следует использовать формулу (2), или (3) или данные табл. 1.

Влияние строения основной цепи резольной молекулы на число изомеров. Изомерия в ряду полиметиленфенолов, составляющих остаток резольных молекул, обусловлена тем, что метиленовые мостики, соединяющие фенольные кольца, могут быть трех типов — *o*, *o'*, *o*, *n'*-и *n*, *n'* [5]. Вычислим количество метилольных производных для трех изомеров (II—IV).



Результаты расчета (табл. 2) показывают, что число возможных изомеров существенно зависит от строения исходной молекулы полиметиленфенола. Если эта молекула симметрична, то N заметно уменьшается, особенно когда в молекуле имеются также концевые звенья со свободными *ортоположениями*.

Молекула полиметиленфенола может иметь ось симметрии второго порядка в том случае, когда все CH_2 -связи относятся к одному типу или

Таблица 2

Число метилольных производных для полиметиленфенолов II — IV

Полиметилен-фенол	Число возможных изомеров при количестве метилольных групп							Общее число соединений
	0	1	2	3	4	5	6	
II	1	6	15	20	15	6	1	64
III	1	3	9	10	9	3	1	36
IV	1	2	5	5	5	2	1	21

когда мостики различных типов правильно чередуются. Примерами могут служить соединения III и IV.

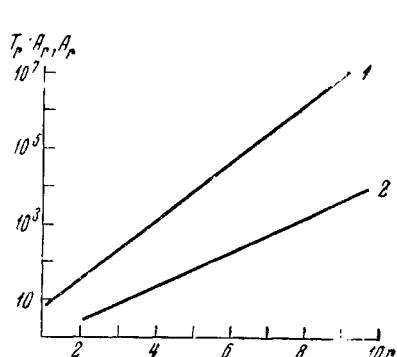
Из сказанного следует, что резольная смола, синтезированная из новолачного полимера регулярной структуры, должна быть значительно более однородна по своему составу, чем смола, полученная на основе смеси несимметричных полиметиленфенолов. В [6] описан способ получения резольных смол, при котором вначале синтезируют новолачную смолу в присутствии катализаторов, способствующих преимущественному образованию *o,o'*-метиленовых мостиков, а затем полученный продукт обрабатывают в щелочной среде формальдегидом. Показано [7], что резиты со структурой типа IV обладают повышенными механическими свойствами.

Влияние количества метиольных групп на число возможных изомеров. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что N является минимальным в случае максимального m . Наибольшее N получается при среднем значении m , равном 0,5 n . С уменьшением или увеличением m величина N падает, причем в обе стороны в одинаковой степени. Отмеченный характер изменения N представляет собой общую закономерность, соблюдающуюся для любых резольных молекул*. Отсюда следует, что фенолформальдегидная резольная смола, для которой среднее значение m будет близко к максимально или минимально возможному, должна быть при прочих равных условиях более однородной по своему составу. Можно ожидать, что отверждение таких смол приведет к получению резита более регулярной структуры по сравнению с продуктом отверждения смол, у которых m близко к 0,5 n .

Зависимость общего количества возможных соединений резольного типа от числа фенольных звеньев в цепи. Для нахождения этой зависимости удобно воспользоваться формулой (4), записанной в следующем виде:

$$T_r = 2^{r+2} \quad (5)$$

Так как при этом не учитывается влияние симметрии и эквивалентных орто-положений, действительное значение T_r будет несколько меньше рассчитанного (примерно на 30%).



Зависимость общего числа возможных неразветвленных продуктов поликонденсации фенолформальдегидной смолы резольного (1) и новолачного (2) типов от числа фенольных звеньев в макромолекуле r

молекуле количество возможных соединений резольного типа растет значительно быстрее, чем число новолачных соединений.

Результаты, представленные на рисунке, позволяют оценить число индивидуальных неразветвленных соединений, которые могут содер-

* Эта закономерность связана с определенными свойствами сочетаний [4], в частности с тем, что $C_n^m = C_{n-m}^m$.

жаться в обычных фенолформальдегидных резольных смолах. Для смолы со средним молекулярным весом 600, содержащей молекулы с числом фенольных звеньев от 1 до 10, это будет величина порядка 10^8 .

Выводы

- Предложены формулы, позволяющие рассчитать число изомеров для продуктов фенолформальдегидной резольной поликонденсации.
- Рассмотрена зависимость числа резольных изомеров от строения основной цепи и содержания метилольных групп. Показано, что наиболее однородными по составу должны быть резольные смолы, полученные на основе новолачных полимеров регулярной структуры, содержащие группы CH_2OH в количестве, близком к минимально или максимально возможному.

- Проведена приближенная оценка того, как растет общее количество резольных соединений с увеличением числа фенольных звеньев в молекуле.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

| Поступила в редакцию
| 6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

- R. H o u w i n k, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur — und Kunstharen, Leipzig, 1934.
- Е. Б. Тростянская, П. Г. Барабаевский, А. Р. Бельников, А. М. Поймаков, Пласт. массы, 1968, № 10, 21.
- S. Hollingdale, N. Megson, J. Appl. Chem., 5, 616, 1955.
- Дж. Ридордан, Введение в комбинаторный анализ, Изд-во иностран. лит., 1963.
- М. И. Силинг, О. С. Матюхина, О. А. Мочалова, В. П. Пшеницьина, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А11, 1943, 1969.
- P. Fraser, R. Hall, A. Raith, Англ. пат. 773510, 773547, 773611 1957; РЖХим., 1959, 66421П.
- В. А. Сергеев, Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 688, 1967.

УДК 541.64:542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИИМИДОВ

**В. Е. Смирнова, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский,
А. П. Рудаков, Ю. Г. Баклагина**

Ранее было показано [1], что многие размягчающиеся полиимиды при нагревании кристаллизуются и плавятся с явными признаками фазового перехода первого рода. В данной работе изложены результаты изучения некоторых характеристик закристаллизованных полиимидов. Измерялись плотности, температуры плавления, теплоты плавления. В ряде случаев эти данные сопоставляли с соответствующими рентгенограммами.

Закристаллизованные образцы изготавливали следующим образом. Раствор полииамидокислоты в диметилформамиде наливали на стекло и сушили под лампой 5—6 час. до полного затвердевания, а затем в печи при 80 и 110° в течение 30 мин. Далее температуру повышали до 230—280°. Степень кристалличности варьировали изменением скорости нагревания. Для каждого полимера подбирали свой режим прогрева. Например, для полимера II (табл. 1) при нагревании со скоростью 3 град/мин получаются образцы без каких-либо признаков кристалличности с плотностью $\rho = 1,33 \text{ г}/\text{см}^3$; при нагревании со скоростью 10 град/мин плотность возрастает до $1,35 \text{ г}/\text{см}^3$. Образцы максимальной степени кристалличности получаются при скачкообразном изменении температуры от 110 до 280°; плотность таких образцов достигает $1,38 \text{ г}/\text{см}^3$.