

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛЕНФЕНОЛЯТОВ

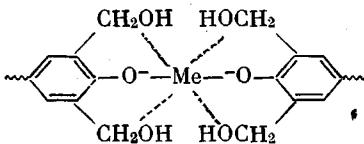
Е. Б. Тростянская, Н. Г. Бабаевский, Ф. А. Наумова

Структура и свойства полиметиленфенолов в значительной степени определяются большим числом водородных связей, возникающих между гидроксильными группами фенольных звеньев [1]. Подобно твердым полиэлектролитам (иономерам), представляющим собой сополимеры этилена с солями акриловых кислот [2, 3] в ионизированном состоянии, при замене водорода гидроксильных групп ионами металлов следует ожидать существенного изменения структуры и свойств полиметиленфенолов. Имеющиеся отрывочные данные свидетельствуют о резком изменении аблиационной устойчивости пластических масс на основе отверженных фенолформальдегидных смол, содержащих ионы Cr^{3+} [4] или Ti^{4+} [5]. Изменение свойств материалов на основе фенолформальдегидных смол, содержащих ионы металлов, в [6] объяснено образованием ионно-координационных связей в отверженной смоле.

Для получения иономеров из полимеров с линейным строением макромолекул замещение ионов водорода ионами металлов обычно проводят в заранее синтезированных полимерах. Этот способ не может быть использован для густосетчатых полимеров с жесткими цепями, поскольку помимо низкой скорости диффузии ионов металлов в таких полимерах и нежелательных процессов, сопровождающих набухание полимеров, невозможно ожидать стерически выгодного расположения ионогенных групп, обеспечивающего образование прочного комплекса с ионами металлов, вследствие жесткого закрепления ионогенных групп в полимерной сетке [7]. В связи с этим сетчатые полиметиленфеноляты обычно получают введением ионов металлов в промежуточные продукты их синтеза — фенолформальдегидные смолы. Описаны два основных способа синтеза ионсодержащих фенолформальдегидных смол: поликонденсацией фенола с формальдегидом в присутствии фенолятов металлов [5], окисей, гидроокисей или солей металлов [6, 8] и введением ионов металлов в смолу ионным обменом между раствором соли металла и смолой, растворенной или диспергированной в водном растворе щелочи [6]. Очевидно, что превращение фенольных гидроксилов в фенолят-ионы должно резко изменить условия формирования сетчатого полимера. Однако ионсодержащие фенолформальдегидные смолы представляют собой столь сложную смесь продуктов конденсации, не поддающуюся точному анализу, что практически невозможно выявить влияние природы иона и степени замещения им ионов водорода на процесс отверждения, структуру и свойства сетчатых полимеров.

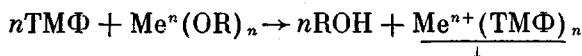
Для исследования влияния ионов металлов на процесс образования, структуру и свойства сетчатых полиметиленфенолятов, очевидно, целесообразно применять индивидуальные ионсодержащие мономеры или олигомеры заданного состава и структуры.

Олигомерные метиленфенолы даже с *ортого*-структурой образуют с ионами металлов непрочные комплексы [6, 9]. Фенолы и олигометиленфенолы, содержащие в *ортого*-положении метилольные или диметиленэфирные связи, способны образовывать с ионами металлов значительно более устойчивые комплексы в результате возникновения ионно-координационных связей



По-видимому, большей устойчивостью могут обладать комплексы ионов металлов с триметилолфенолом (ТМФ). Триметилолфенолят натрия и бария (NaTMF и Ba(TMf)_2) удается выделить даже прямым синтезом из соответствующего фенолята и формальдегида в водной среде [10, 11]. Синтезировать триметилолфенолят других щелочных и щелочноземельных металлов, например К [10] или Mg [12], и более электроотрицательных, особенно переходных металлов, таким путем не удается. Для их синтеза использованы: обменная реакция в водном растворе NaTMF или Ba(TMf)_2 и солей соответствующего металла с образованием нерастворимого в воде комплекса $n\text{NaTMF} + \text{Me}^{n+}(\text{A}^-)_n \rightarrow n\text{NaA} + \underline{\text{Me}^{n+}(\text{TMf})_n}$

(Me — металл) и реакция ТМФ с алкоголятами металлов в безводном растворителе



В табл. 1 приведены результаты анализа осадков, полученных при смешении эквивалентных количеств 0,1 н. растворов NaTMF и солей Mg^{2+} , Al^{3+} и Cu^{2+} , после промывки и тщательного высушивания в вакууме над хлористым кальцием. Выход сухого осадка во всех случаях составлял 50% от теоретически ожидаемого для комплекса $\text{Me}^{n+}(\text{TMf})_n$. Избыток одного из реагентов уменьшает количество выпадающего осадка.

Результаты анализа показывают, что выпадающие при ионном обмене осадки представляют смесь нерастворимых в воде гидроокисей металлов и комплексов, в которых на один ион металла приходится не более одного триметилолфенолят-иона, а остающиеся заряды иона металла компенсируются либо анионами соли, либо гидроксильными анионами.

Таблица 1

Результаты анализа комплексов, полученных ионным обменом NaTMF и солей металлов в водном растворе

Соль	Цвет образуемого осадка	Найдено, %			Наиболее вероятная структура комплексов, образующих осадок
		ионов металла *	аниона **	метилольных групп ***	
MgSO_4	Желтый	10,0	15,6	38,2	$\text{Mg}(\text{TMf})(\text{SO}_4)_{1/2}$, $\text{Mg}(\text{TMf})\text{OH}$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Белый	13,2	21,7	32,4	$\text{Al}(\text{TMf})\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{TMf})(\text{OH})_2$
CuCl_2	Зеленый	23,5	9,8	34,1	$\text{Cu}(\text{TMf})\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{TMf})\text{OH}$

* Определяли сжиганием в токе кислорода и анализом остатка.

** SO_4^{2-} определяли весовым методом по реакции с BaCl_2 ; Cl^- — с AgNO_3 после растворения осадка в 5%-ной уксусной кислоте.

*** Определяли конденсацией с фенолом в кислотной среде и титрованием воды реактивом Фишера [1].

Более удачным является синтез триметилолфенолятов реакцией ТМФ с алкоголятами металлов. В частности, применив метилаты магния и алюминия, нам удалось получить комплексы, содержащие эквивалентное количество триметилолфенолят-ионов. Триметилолфенолят получали взаимодействием эквивалентных количеств соответствующего метилата, полученного согласно [13], и ТМФ в абсолютированном метаноле. Состав комплексов ТМФ с ионами Mg^{2+} и Al^{3+} и непосредственно синтезированных

Таблица 2
Состав триметилолфенолятов

Триметилолфенолят	Порошок	Результаты анализа *, %	
		ион металла	метилольные группы
NaTMF	Белый	9,2/8,9	44,7/45,0
Ba(TMФ) ₂	»	27,4/26,6	37,2/37,0
Mg(TMФ) ₂	Желтый	6,8/6,5	47,1/48,0
Al(TMФ) ₃	Серый	4,7/4,8	47,9/48,5

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

NaTMF и Ba(TMФ)₂ приведен в табл. 2. Эти комплексы были использованы для синтеза сетчатых полиметиленфенолятов с целью выявления влияния ионов металлов на формирование полимерной сетки. Реакцию поликонденсации триметилолфенолятов проводили при 180° в течение 4 час. в колбе с обратным холодильником, соединенным с ловушками, анализируя количество выделившейся воды аналогично [1]. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о сильном влиянии природы ионов металлов на формирование полимерной сетки. Оно проявляется в заметном уменьшении предельной степени конверсии метилольных групп. По уменьшению влияния ионов металлов на предельную степень конверсии метилольных групп исследованные ионы можно расположить в ряд $Ba^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$. При этом, очевидно, определяющую роль играет способность ионов металлов ионизировать фенолят-ион, которая обратно пропорциональна электроотрицательности металлов (табл. 3). Увеличение ионизации фенолят-иона обусловливает уменьшение реакции

Таблица 3
Влияние природы ионов металлов на предельную глубину реакции поликонденсации триметилолфенолятов и свойства сетчатых полимеров

Триметилолфенолят	Характеристика ионов металлов		Содержание метилольных групп в триметилолфеноляте, %	Доля прореагировавших метилольных групп *, %	Свойства сетчатых полиметиленфенолятов	
	электроотрицательность атомов, φ_E	ионный радиус, Å			$E \cdot 10^{-3}$, кГ/см ²	$\rho \cdot 10^{11}$, ом
NaTMF	0,9	0,95—0,98	45,0	72,0	59,5	0,1
Ba(TMФ) ₂	0,9	1,35—1,43	37,0	65,0	58,0	0,4
Mg(TMФ) ₂	1,2	0,65—0,78	48,0	76,5	54,0	3,5
Al(TMФ) ₃	1,5	0,50—0,57	48,5	79,0	51,0	26,0

* Рассчитывали по количеству выделившейся воды.

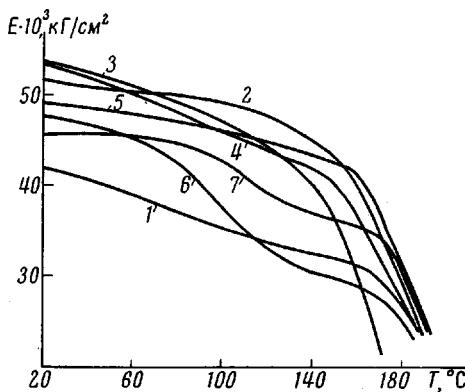
онной способности метилольных групп. Меньшее значение предельной степени конверсии метилольных групп в случае $\text{Ba}(\text{TMF})_2$ по сравнению с NaTMF при одинаковой электроотрицательности Ba и Na , очевидно, объясняется значительно большей величиной радиуса иона Ba^{2+} (табл. 3). Увеличение ионного радиуса способствует возникновению стерических препятствий как дополнительного фактора, затрудняющего глубокую конверсию метилольных групп.

С целью установления влияния природы иона на свойства сетчатых полиметиленфенолятов были получены образцы диаметром 5,5 и высотой 8 мм. Образцы без механических дефектов удается получить при запрессовке полимера на промежуточной стадии поликонденсации в холодной пресс-форме под давлением не менее 500 кГ/см² с последующим постепенным повышением температуры до 180° и выдержке при этой температуре в течение 4 час.

Результаты определения модуля упругости при сжатии и объемного электрического сопротивления образцов сетчатых полиметиленфенолятов приведены в табл. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на уменьшение предельной степени конверсии метилольных групп с уменьшением электроотрицательности металла и, следовательно, увеличением дефектности полимерной сетки, наблюдается закономерное возрастание модуля упругости E сетчатых полиметиленфенолятов и столь же закономерное повышение электрического сопротивления ρ . Это свидетельствует о резком возрастании когезионного взаимодействия в полимерной сетке, очевидно, за счет замены водородных связей ионно-координационными.

Для выявления влияния соотношения ионов металлов и фенольных гидроксилов на формирование и свойства сетчатых полиметиленфенолятов нами было проведено исследование поликонденсации смеси ТМФ с trimetilolfenolятами и свойств образующихся полимеров. Соотношение trimetilolfenol : trimetilolfenolят выбрано из расчета двух или четырех фенольных гидроксилов на один ион металла. Анализ глубины поликонденсации и изготовление образцов проводили при тех же условиях, что и в случае чистых trimetilolfenolятов. Результаты, обобщенные в табл. 4, показывают, что с уменьшением содержания ионов металлов в исследованных пределах увеличивается степень конверсии метилольных групп в соответствии со способностью ионов металлов ионизировать фенолят-ион и с их ионным радиусом, но мало изменяется когезионное взаимодействие в полимерной сетке. Очевидно, оптимальное соотношение ионов металлов и фенольных гидроксилов лежит в пределах, ограниченных координационным числом ионов, равным четырем или шести.

При уменьшении содержания ионов уменьшается напряженность сетчатых полиметиленфенолятов. Если образцы из trimetilolfenolятов расстеклились при исследовании температурной зависимости модуля упругости, то при уменьшении содержания ионов образцы не расстекливались. Из характера температурной зависимости модуля упругости сетчатых полиметиленфенолятов следует, что возрастание модуля упругости при нормальной температуре вследствие замены водородных связей на ионно-



Температурная зависимость модуля упругости сетчатых полиметиленфенолятов, синтезированных из:

1 — ТМФ, 2 — ТМФ + NaTMF (ионы Na^+ ; общее число фенольных OH -групп — 1 : 4); 3 — ТМФ + $+\text{Ba}(\text{TMF})_2$ (Ba^{2+} : фенольные гидроксили — 1 : 4); 4, 5 — ТМФ + $\text{Mg}(\text{TMF})_2$ (Mg^{2+} : OH — 1 : 4 и 1 : 8 соответственно); 6, 7 — ТМФ + $\text{Al}(\text{TMF})_3$ (Al^{3+} : общее число OH -групп — 1 : 6 и 1 : 12 соответственно)

когезионного взаимодействия в полимерной сетке, очевидно, за счет замены водородных связей ионно-координационными.

Для выявления влияния соотношения ионов металлов и фенольных гидроксилов на формирование и свойства сетчатых полиметиленфенолятов нами было проведено исследование поликонденсации смеси ТМФ с trimetilolfenolятами и свойств образующихся полимеров. Соотношение trimetilolfenol : trimetilolfenolят выбрано из расчета двух или четырех фенольных гидроксилов на один ион металла. Анализ глубины поликонденсации и изготовление образцов проводили при тех же условиях, что и в случае чистых trimetilolfenolятов. Результаты, обобщенные в табл. 4, показывают, что с уменьшением содержания ионов металлов в исследованных пределах увеличивается степень конверсии метилольных групп в соответствии со способностью ионов металлов ионизировать фенолят-ион и с их ионным радиусом, но мало изменяется когезионное взаимодействие в полимерной сетке. Очевидно, оптимальное соотношение ионов металлов и фенольных гидроксилов лежит в пределах, ограниченных координационным числом ионов, равным четырем или шести.

При уменьшении содержания ионов уменьшается напряженность сетчатых полиметиленфенолятов. Если образцы из trimetilolfenolятов расстеклились при исследовании температурной зависимости модуля упругости, то при уменьшении содержания ионов образцы не расстекливались. Из характера температурной зависимости модуля упругости сетчатых полиметиленфенолятов следует, что возрастание модуля упругости при нормальной температуре вследствие замены водородных связей на ионно-

координационные при повышенных температурах может перекрываться превалирующим влиянием дефектности сетки: чем меньше предельная степень конверсии метилольных групп, тем более резко падает модуль упругости с температурой (табл. 4, рисунок).

При получении сетчатых полиметиленфенолятов из мономерных или олигомерных ионсодержащих метилолфенолятов необходимо обращать внимание на возможность образования окисей или гидроокисей металлов вследствие гидролиза фенолятных комплексов водой, выделяющейся при конденсации метилольных групп, а также восстановления ионов металлов выделяющимся в процессе реакции формальдегидом. Особенно вероятны эти процессы при использовании ионов металлов переменной валентности.

Таблица 4

Влияние количества ионов металлов на глубину реакции поликонденсации триметилолфенолятов и свойства сетчатых полимеров

Состав реакционной смеси	Соотношение ионов металлов и фенольных OH-групп	Содержание метилольных групп в исходной системе, %	Доля прореагировавших метилольных групп, %	$E \cdot 10^3$, кГ/см ² при 20°	$\rho \cdot 10^{11}$, ом
TMФ	—	50,8	99,0	43,0	0,5
TMФ — NaTMФ	1 : 4	49,1	80,5	52,0	0,6
TMФ — Ba(TMФ) ₂	1 : 4	44,6	78,0	51,0	0,6
TMФ — Mg(TMФ) ₂	1 : 4	49,0	82,0	52,5	2,1
TMФ — Al(TMФ) ₃	1 : 8	50,0	86,5	50,5	1,7
	1 : 6	49,3	86,0	50,0	30,0
	1 : 12	50,1	93,5	48,0	22,0

Образующиеся при этом тонкодисперсные окиси, гидроокиси или даже свободные металлы могут действовать как активные наполнители сетчатых полиметиленфенолов.

Микроскопические исследования полученных нами образцов полиметиленфенолятов не выявили заметной их гетерофазности. При введении в триметилолфенол высущенной гидроокиси алюминия до 8 вес.% (что соответствует полному превращению Al^{3+} в $Al(OH)_3$ при соотношении ионов металла и фенольных гидроксидов 1 : 6) менее резко изменяются глубина превращения метилольных групп (предельная степень достигает 95%) и свойства сетчатых полиметиленфенолов (модуль упругости составляет $46 \cdot 10^3$ кГ/см², а объемное электрическое сопротивление 10^{11} ом). Все это служит доказательством того, что получаемые полиметиленфенолы являются сетчатыми иономерами.

Выводы

1. Сетчатые полиметиленфенолы с различным содержанием ионов Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} получены поликонденсацией триметилолфенола с триметилолфенолятами.

2. Синтез триметилолфенолятов Mg и Al целесообразно вести реакцией триметилолфенола с алкоголятами металлов в безводном растворителе. Обменные реакции триметилолфенолятов щелочных металлов с солями металлов в водной среде сопровождаются образованием сложной смеси комплексов.

3. Природа и количество ионов металлов влияют на предельную степень конверсии метилольных групп, причем этот эффект увеличивается с уменьшением электроотрицательности металла и с увеличением радиуса его иона.

4. Свойства сетчатых полиметиленфенолятов определяются сочетанием двух факторов — увеличением когезионного взаимодействия при замене водородных связей на ионно-координационные и увеличением дефектности сетки.

Московский авиационный
технологический институт

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., А10, 288, 1968.
2. R. Rees, D. Vaughan, Polymer Preprints, 6, 1, 1965.
3. R. Rees, D. Vaughan, Polymer Preprints, 9, 505, 583, 1968.
4. D. Schmidt, J. Macromol. Sci., 3, 337, 1969.
5. Бельг. пат. 666269, 1965; Chem. Abstrs., 65, 5626, 1966.
6. K. Hultsch, Kunststoffe, 53, 166, 1963.
7. H. Gregor, L. Luttinger, E. Soell, J. Phys. Chem., 59, 34, 1955.
8. Пат. США 2731915, 1941.
9. W. May, W. Matthew, L. B. Sharah, Industr. and Engng Chem., 6, 185, 1967.
10. Пат. США 2579328, 1940; Chem. Abstrs., 46, 3328b, 1952.
11. J. Freeman, J. Amer. Chem. Soc., 74, 6257, 1952.
12. F. Seebach, Ber., 72, 1635, 1939.
13. Methoden der Organ. Chem., Houben — Wegl, 6, N 1, 35, 1963.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMETHYLENE PHENOLATES

E. B. Trostyanskaya, P. G. Babaevskii, F. A. Naumova

Summary

In order to determine the influence of metal ions on the formation and properties of three-dimensional polymethylenephenois, a study has been made of polycondensation of Na, Ba, Mg, Al trimethylolphenolates and their mixtures with trimethylolphenol. The synthesis of Mg and Al trimethylolphenolates was carried out by reaction of trimethylolphenol with Mg and Al methylates in anhydrous medium. The exchange reactions of sodium trimethylolphenolate with metal salts in aqueous medium involve formation of a very complicated mixture of complexes. The formation of three-dimensional polymethylenephenois is accompanied by decrease of the limiting conversion degree of the methylol groups, which correlates with the electronegativity value of the metal and with its ionic radius. The properties of three-dimensional polymethylenephenois are determined by increased cohesive interaction and the number of defects in the polymer network. At normal temperature the former factor prevails and the elastic and electrical properties of polymethylenephenois are higher than those of polymethylenephenois. With increasing temperature, the latter factor may become prevalent, which shows up in a sharp decrease of the elastic modulus.
