

УДК 541.64:542.953

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНКРЕЗОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА**

***И. В. Каменский, Л. Н. Кузнецов, И. М. Кочнов,
Ю. В. Жердев***

Изучен процесс структурирования гексаметилентетрамин-*m*-крезольного олигомера в широком интервале температур и предложен механизм этого процесса.

Возможность применения гексаметилентетрамина в производстве фенольных смол уже давно привлекала к себе внимание исследователей [1—5]. Фенолы с гексаметилентетрамином образуют так называемые гексафенольные смолы, представляющие большой технический интерес и отличающиеся по химическому составу от фенолформальдегидных смол содержанием азота [3—5].

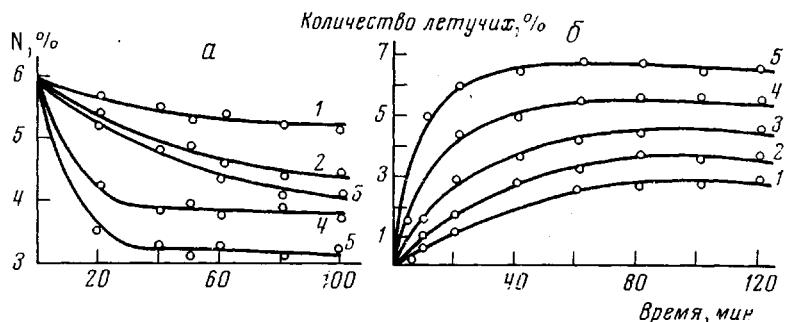


Рис. 1. Изменение содержания азота (а) и количества летучих продуктов (б) в процессе отверждения гексакрезольного олигомера при температурах:

1 — 140, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 200, 5 — 220°

Петровым с сотр. [4] было показано, что при отверждении гексафенольных смол при 150—200° выделяется аммиак и метиламин, а содержание азота в отверженных продуктах зависит от условий отверждения. Следовательно, о глубине отверждения можно судить по выделению аммиака и метиламина, а также по количеству азота в отверженном продукте. Однако механизм отверждения гексафенольных смол и структура полимеров ранее не изучались.

В данной статье приведены результаты исследования процесса структурирования гексаметилентетрамин-*m*-крезольного (гексакрезольного) олигомера. Условия синтеза, свойства и строение этого олигомера приведены в работе [6].

Данные элементного анализа отверженных олигомеров при 140—220° показывают (рис. 1, а) понижение содержания в их составе химически связанного азота по мере увеличения температуры и длительности процесса структурирования. Количество летучих при этом (рис. 1, б) возрастает

с 1,5 (при 140°) до 6,9% (при 220°). По данным масс-спектрометрического анализа в составе летучих продуктов преобладает аммиак; в меньших количествах присутствуют метиламин и диметиламин (таблица).

Кривые ДТА олигомера (рис. 2) содержат экзотермический пик при 180° и эндотермический — 210°. Эндотермический пик в области 90° обусловлен размягчением олигомера.

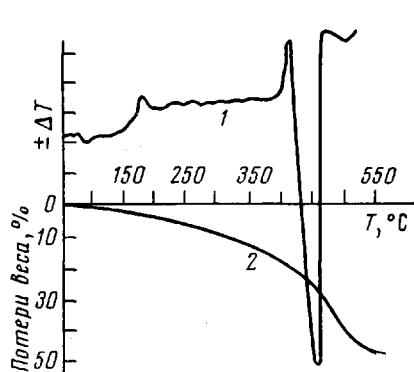


Рис. 2

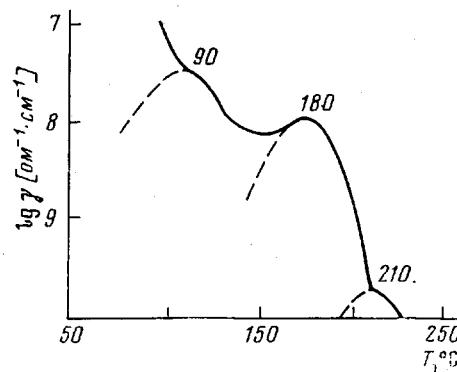


Рис. 3

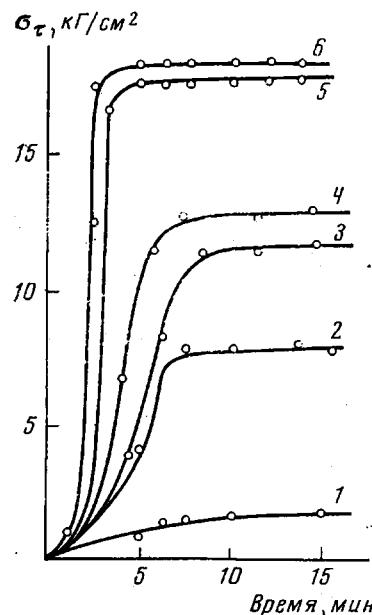


Рис. 4

Двухстадийность процесса отверждения согласуется с изменением удельной электропроводности γ полимерной системы в процессе структурирования олигомера (рис. 3). Значительный по величине пик на начальном участке кривой (90°) связан с возрастанием электропроводности вследствие перехода олигомера в жидкое состояние, а пики с максимумами при 180 и 210° свидетельствуют о возрастании электропроводности полимера вследствие образования значительного количества аммиака.

Двухстадийность процесса отверждения подтверждают также данные структурно-механических исследований гексакрезольного полимера, которые проводили на пластометре Канавца (рис. 4). Процесс отверждения

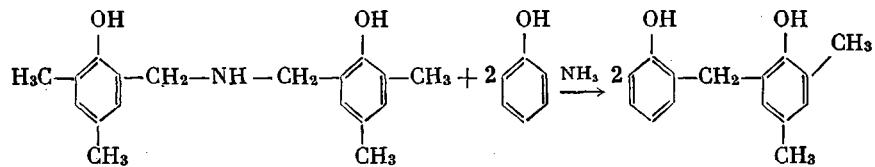
протекает, по-видимому, по ионному механизму, что подтверждается его ускорением в присутствии окислов щелочноземельных металлов (CaO , MgO).

Сказанное согласуется с литературными данными. Так, Цинке с сотр. [7, 8], исследуя термостабильность дифенил- и трибензиламинов, которые можно рассматривать как модель гексакрезольного олигомера, пришли к выводу о меньшей термоустойчивости последних и считают, что разрушение трибензиламинных мостиков в присутствии фенолов начинается в интервале $160-180^\circ$, а дифениламинных — $\sim 200-220^\circ$. Последнее было под-

Состав летучих продуктов, образующихся при отверждении гексакрезольного олигомера

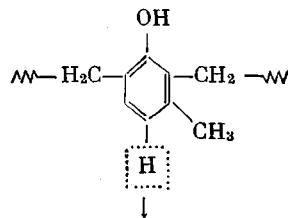
Соединение	Содержание летучих (%) в процессе отверждения при температуре $^\circ\text{C}$			
	180°		220°	
	длительность отверждения, мин.			
	40	80	40	80
Аммиак	93	92	96	96
Метиламин	6	7	3	3
Диметиламин	1	1	1	1

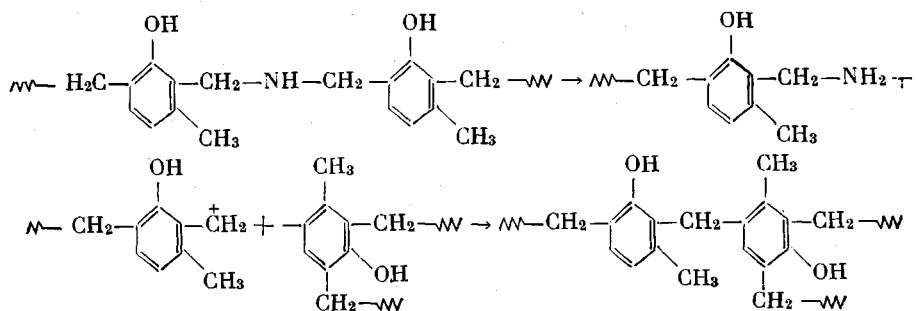
тврждено Игониным [9] и данными работы [10]. Вторая стадия отверждения (в области 210°), представляющая собой процесс дальнейшего структурирования пространственного полимера, образовавшегося на первой стадии, проходит с поглощением тепла и обусловлена реакцией вторичной аминогруппы с водородными атомами, находящимися в *ортого*- и *пара*-положениях фенольного ядра, сопровождающейся также выделением аммиака и образованием метиленовых мостиков. При этом выход гель-фракции увеличивается до 99%, коксовое число которой возрастает до 55% (что вызвано возрастанием плотности спивки). Малая интенсивность второй стадии структурирования обусловлена большей термостабильностью иминной связи и трудностью ее разрушения в пространственном полимере. Реакция вторичной аминогруппы с фенолами была подтверждена нами на модельном соединении. Так, нагреванием диокси-2,2',4,4'-тетраметил-6,6'-дифениламина с фенолом (мольное соотношение 1 : 2) был получен 6,6'-фенол-(1,2,4-ксиленол) метан



На возможность образования дифенилметанового производного при реакции замещенных дифениламинов с фенолом указывается и в работе [7].

В изученном нами случае образование спивок за счет иминной группы носит характер ионной реакции, протекание которой, вероятно, можно представить следующей схемой:





и т. д. до выделения аммиака и образования сетчатой структуры полимера. Однако и в отверженном полимере сохраняется до 3,04% азота даже после термообработки при 220°, что свидетельствует об относительной термостабильности азотсодержащих группировок. По-видимому, в составе полностью структурированного полимера азот находится (до 1,84%) в виде

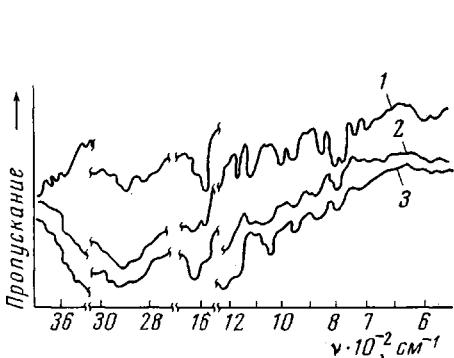


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры гексакрезольного полимера:

1 — исходный олигомер, 2 — отвержен при 180°, 3 — при 200°

Рис. 6. Зависимость $\lg k$ от температуры процесса отверждения гексакрезольного полимера

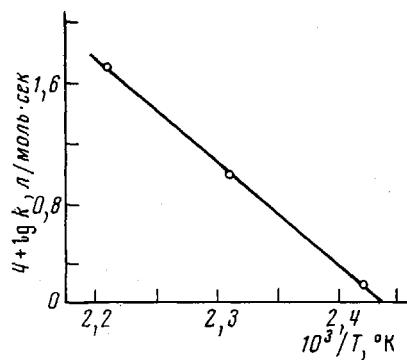


Рис. 6

вторичных аминогрупп, частично сохранившихся на второй стадии отверждения (вследствие пространственных затруднений) и более термостабильной азометиновой группы N=CH (до 1,2%). Можно полагать, что процессы структурирования сопровождаются в малой доле и разрывом C—C-связей по гомолитическому радикальному механизму, о чем свидетельствует присутствие в составе летучих продуктов метиламина (до 6%) и диметиламина (до 1%). Указанное согласуется также с данными, приведенными в литературе [11].

Отмеченное изменение состава полимера в процессе отверждения подтверждается и ИК-спектроскопическими исследованиями гексакрезольного полимера при структурировании последнего в интервале температур 140—220° (рис. 5). Так, в ИК-спектре полимера наблюдается исчезновение полосы 1030 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям C—N-связи в третичной аминогруппе.

По мере увеличения глубины структурирования уменьшается интенсивность пика 1180 cm^{-1} , относящегося к валентным колебаниям C—N-связи во вторичной аминогруппе. Причем с повышением температуры и увеличением длительности отверждения наблюдается рост интенсивности полос поглощения, относящихся к колебаниям C—H-связи метиленовой группы, что свидетельствует о возрастании концентрации группы CH_2 .

в структуре полимера, а следовательно, и плотности образующейся полимерной сетки. Последнее согласуется с возникновением новой полосы в области 820 см^{-1} , свидетельствующей в пользу 1,2,3,4,5-замещения в ароматическом ядре; интенсивность этой полосы растет с глубиной отверждения полимера. Максимум 1620 см^{-1} , соответствующий поглощению C=N-связи в азометиновой группе [12], изменяется в интервале температур отверждения $180-220^\circ$ незначительно, вследствие термической устойчивости этой связи (рис. 5).

Предполагаемый ионный механизм отверждения гексакрезольного олигомера за счет реакции карбоний-иона, образующегося вследствие распада аминогрупп, и аниона фенольного фрагмента полимерной цепи фенольного ядра подтверждается и общим вторым порядком реакции (определен по фенолу).

Скорость реакции отверждения в значительной степени зависит от температурных условий (рис. 1), достигая максимального значения при 200° , после чего практически не меняется, что указывает на оптимальность последней.

Эффективная энергия активации процесса отверждения равна $24,4\text{ ккал/моль}$ (рис. 6), что выше соответствующего показателя для фенольформальдегидных смол [13].

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15 I 1975

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. L. V. Redman, A. J. Weith, F. B. Brock, Industr. and Engng Chem., 6, 3, 1914.
2. Пат. США 1187230, 1188014, 1916; 1230829, 1242592, 1917, 1375959, 1921.
3. Г. С. Петров, А. А. Пичугина, Ж. общ. химии, II, 19, 1936.
4. Г. С. Петров, Л. С. Смурова, Ж. прикл. химии, 1949, № 8, 11; 1950, № 12, 33.
5. И. В. Каменский, В. Н. Цветков, Труды Московского хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1959, вып. 20, стр. 86.
6. Л. Н. Кузнецов, Диссертация, 1975.
7. A. Zinke, St. Pucher, Monatsh. Chem., 79, 26, 1948.
8. A. Zinke, E. Ziegler, Ber., 77, 271, 1944.
9. Р. А. Игонин, Сб. материалов научно-технической конференции, Куйбышев, 1971, вып. 2, стр. 51.
10. И. В. Каменский, Г. М. Цейтлин, Труды Московского хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1959, вып. 20, стр. 116.
11. Л. А. Игонин, Ю. А. Елисеев, О. А. Дюргеров, Н. А. Красулина, Высокомолек. соед., 2, 1167, 1960.
12. Р. Д. Литманович, М. И. Архипов, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 13, 6, 1970.
13. Ф. П. Бельфер, Диссертация, 1969.