

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 8

1977

УДК 541.64:535:547(565+281.1)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Володъко Л. В., Ксенофонтов М. А., Островская Л. Е.

Изучены особенности термических превращений продуктов конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом. Установлено, что при нагревании полимеров в области 120—160° протекает реакция конденсации метилольных групп с образованием диметиленэфирных мостиков, которые в температурном интервале 160—220° распадаются с образованием свободных радикалов. Рекомбинация радикалов приводит к образованию неплавкого и нерастворимого полимера. При более высоких температурах резко повышается электропроводность полимеров, что связано с образованием пространственных структур. Показано, что при помощи термической обработки из олигомерных продуктов конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом можно получать полимеры с полупроводниковыми свойствами.

Термическая обработка фенолоформальдегидных полимеров приводит к сложным химическим превращениям, сопровождающимся изменением их физико-химических свойств.

В настоящей работе изучено влияние структурных превращений олигомерных продуктов конденсации формальдегида с пирокатехином, резорцином и гидрохиноном.

Олигомерные продукты конденсации получали при комнатной температуре, соотношении фенола и формальдегида 1:1, в присутствии соляной кислоты; pH 0,6 для гидрохинона и пирокатехина и 2,4 для резорцина. Продукты реакции очищали трехкратным переосаждением в воду ацетоновых растворов. Молекулярные массы олигомеров определяли криоскопическим методом. Образцы для регистрации электронных и колебательных спектров готовили в виде пленок, нанесенных на пластины CaF₂ и KBr или запрессовывали в вакууме в KBr. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20, электронные — на спектрометре «Specord Vis», спектры ЭПР — на радиоспектрометре ER-9. Термическую обработку, гравиметрические и электрические измерения проводили в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ torr) в интервале 20—400°. Электропроводность полимеров измеряли методом постоянного тока при помощи тераомметра ЕК6-11.

Олигомерные продукты конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом, как показал анализ ИК- и ПМР-спектров, элементного состава и молекулярных масс, представляют собой небольшие молекулы, состоящие из трех или четырех фенольных колец, связанных между собой метиленовыми или диметиленэфирными мостиками, и имеющие концевые метилольные группы.

Температурная зависимость электропроводности олигомерных продуктов конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом меняется по экспоненте (рис. 1), что характерно для органических полупроводников. Отсутствие поляризационных эффектов указывает на электронный характер проводимости.

Спектры ЭПР исследованных полимеров представляют собой симметричную синглетную линию шириной менее 10 э смешанной формы с g -фактором, близким g -фактору свободного электрона.

Обычно у полимеров с развитой системой сопряжения наблюдается высокая электропроводность. Невысокая концентрация парамагнитных центров (10^{16} спин/г) и низкая электропроводность (10^{-17} ом $^{-1}$. см $^{-1}$) олигомерных продуктов конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом указывает на небольшие размеры сопряженных π -связей, что обусловлено наличием диметиленэфирных мостиков, нарушающих сопряжение в молекуле.

Наличие в растворимых продуктах конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом реакционноспособных метилольных и гидроксильных групп дает основание полагать, что при температурных воздействиях эти группы могут вступать в реакцию конденсации с образованием спиртных пространственных структур.

Из кривых ДТГ (рис. 2) видно, что для этих олигомеров в исследованном интервале температур наблюдаются три максимума скорости потери веса, соответствующих определенным видам взаимодействия реакционноспособных групп.

Исходя из строения олигомеров, можно предположить, что максимум скорости потери веса, проявляющийся в области $120-160^\circ$,

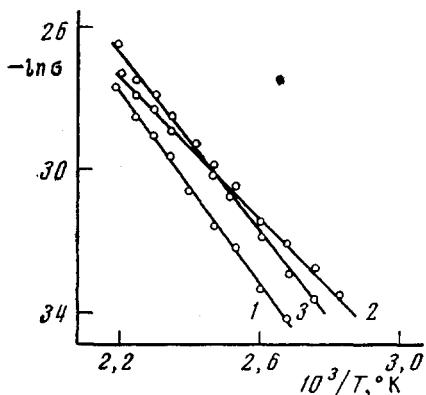


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности σ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ нетермообработанных полимеров на основе резорцина (1), пиракатехина (2) и гидрохинона (3).

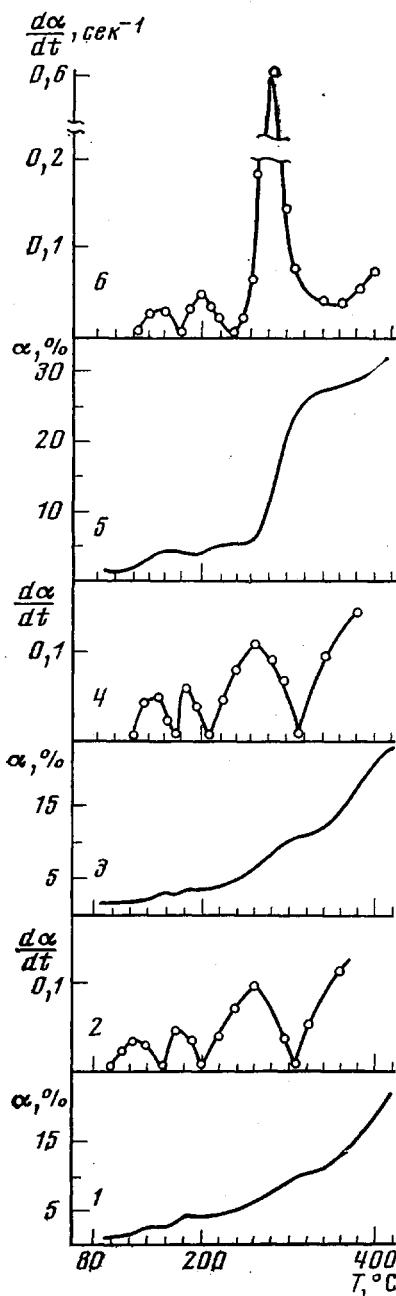
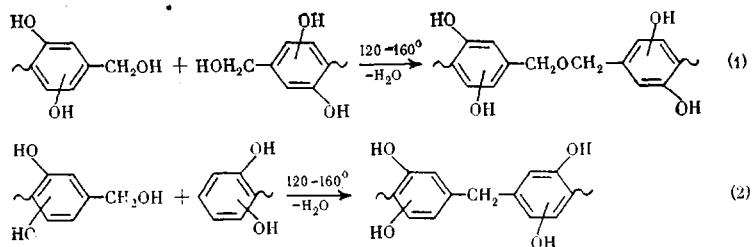


Рис. 2. Кривые ТГА (1, 3, 5) и ДТГ (2, 4, 6) полимеров на основе гидрохинона (1, 2), резорцина (3, 4) и пиракатехина (5, 6). Нагревание в вакууме со скоростью 1 град/мин; α — потеря в весе.

обусловлен взаимодействием наиболее реакционноспособных метилольных групп между собой и с водородом бензольного кольца



На наш взгляд, преимущественно идет реакция конденсации метилольных групп между собой — схема (1). Подтверждением этого является значительное уменьшение интегральной интенсивности полосы при $1015 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями связи C—H метилольной группы с одновременным увеличением интегральной интенсивности полосы $1090 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, связанной с валентными колебаниями C—O диметиленэфирной группы, а также с достаточно хорошоим совпадением экспериментальных и вычисленных по схеме (1) величин потери веса (табл. 1). Концентрация парамагнитных центров, электропроводность и электронные спектры олигомеров при этом практически не меняются. Вероятно, в исследованных олигомерах при этих температурах обработки не возникают новые химические связи, увеличивающие степень делокализации π-электронов в макромолекуле.

Термическая обработка в области $160\text{--}220^\circ$, соответствующая второму температурному максимуму скорости потерь веса (рис. 2), проявляется в ИК-спектре следующим образом. Интегральная интенсивность полосы $1090 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, обусловленной колебаниями диметиленэфирных групп, резко уменьшается. При этом значительно возрастает концентрация парамагнитных центров (табл. 2), однако электронные спектры и электропроводность практически не меняются. По-видимому, при этих температурах димети-

Таблица 1
Элементный состав и молекулярные массы олигомеров

Олигомер на основе	Элементный состав, %			Мол. масса	Потеря веса (%) при температуре, °C				
					найдено	160		найдено	
	C	H	O			вычислено по схеме	(1)		
Пирокатехина	62,3	5,5	32,2	450	3,5	4,0	8,0	23,8	
Гидрохинона	62,6	5,6	31,2	430	3,0	4,2	8,4	11,8	
Резорцина	62,2	5,4	32,4	605	3,0	3,0	6,0	6,4	
								31,0	

Таблица 2
Электрические и магнитные свойства термообработанных полимеров на основе двухатомных фенолов

Полимер на основе	Термообработка при температуре, °C								
	180			250			400		
	$N \cdot 10^{18}$, спин/с	$\sigma \cdot 10^{18}$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	ΔE , эВ	$N \cdot 10^{19}$, спин/с	$\sigma \cdot 10^{19}$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	ΔE , эВ	$N \cdot 10^{19}$, спин/с	$\sigma \cdot 10^{19}$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	ΔE , эВ
Пирокатехина	5,8	2,0	1,00	1,9	2,50	0,64	1,6	400	0,39
Гидрохинона	45,0	1,30	1,02	4,1	0,32	0,69	4,5	85,0	0,40
Резорцина	8,9	0,28	0,99	1,9	0,09	0,71	0,66	0,08	0,55

ленэфирные мостики распадаются с образованием свободных радикалов. Подобное явление наблюдали ранее [1, 2] при исследовании влияния термической обработки на структурные превращения полимеров, полученных на основе одноатомных фенолов. На наш взгляд, уровень сигнала ЭПР в исследованных нами полимерах, термообработанных при температурах, соответствующих второму максимуму скорости потери веса, обусловлен вкладом парамагнитных центров сопряженных участков и свободных радикалов, образовавшихся при разрыве диметиленэфирных мостиков.

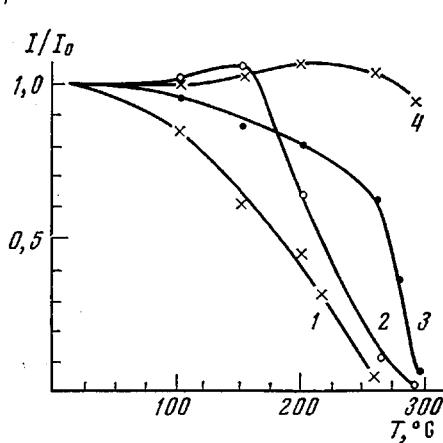


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности полос поглощения в ИК-области от температуры обработки пирокатехин-формальдегидного полимера: 1 – 1015, 2 – 1085, 3 – 1360, 4 – 1445 см^{-1}

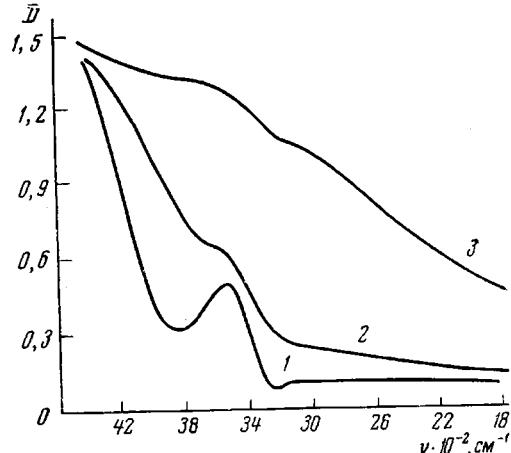
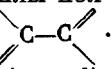


Рис. 4. Электронные спектры поглощения резорцин-формальдегидного полимера: 1 – нетермообработанного; 2, 3 – термообработанного при 250 и 400° соответственно

Дальнейшее увеличение температуры обработки до 300° (третий максимум скорости потерь веса) вызывает значительные потери веса образцов (табл. 1). В ИК-спектрах полимеров наблюдается уменьшение интегральной интенсивности полосы $1370 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями гидроксильных групп (рис. 3). По-видимому, в этой температурной области происходит конденсация гидроксильных групп фенольного кольца. Количество гидроксильных групп, вступивших в реакцию, для исследованных полимеров различно. Как видно из табл. 1, у пирокатехин-формальдегидного полимера прореагировано почти 75%, у гидрохинон- и резорцин-формальдегидного полимеров – 35 и 20% от исходного количества OH-групп соответственно. Одновременно с повышением температуры обработки увеличивается электропроводность полимеров и уменьшается энергия активации электропроводности (табл. 2), но электропроводность пирокатехин-формальдегидного полимера выше почти на один порядок, чем у гидрохинон-, и на два порядка, чем у резорцин-формальдегидного полимеров.

Сравнение электронных спектров поглощения исходных олигомеров со спектрами термообработанных показывает значительное их различие. В электронных спектрах олигомеров имеются достаточно четко выраженные полосы поглощения. С повышением температуры термообработки форма полосы длинноволновой части спектра становится более пологой и увеличивается интенсивность поглощения, но положение максимума при этом почти не меняется (рис. 4), что, по-видимому, указывает на появление новых сопряженных участков, распределение которых по длинам волн становится более размытым.

Нагревание полимеров в области 400–500° приводит к еще большему повышению электропроводности и уменьшению энергии активации

(табл. 2). Анализ ИК-спектров показал, что в этой области температур в пирокатехин- и гидрохинон-формальдегидном полимерах образуется глубоко спитая пространственная структура. Фенольные гидроксилы полностью вступили в реакцию конденсации с образованием связей .

В электронных спектрах наблюдается сплошной фон поглощения (рис. 4), который захватывает видимую и близкую инфракрасную область. Возникновение высокого фона поглощения связано с присутствием в полимере сильно взаимодействующих систем сопряженных связей. Появление спитой пространственной структуры приводит к уменьшению межъядерных расстояний, усилиению межмолекулярных взаимодействий, что понижает высоту потенциальных барьеров между макромолекулами и увеличивает электронный обмен в полимере.

Несколько иначе проявляют свои свойства резорцин-формальдегидный полимер. В ИК-спектре этого полимера, термообработанного при 400°, еще наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями гидроксильных групп. По-видимому, в силу стерических препятствий образование глубоко спитых пространственных структур у резорцин-формальдегидного полимера еще не завершается и электропроводность его остается достаточно низкой.

Ранее нами было показано [3], что в исследованных полимерах перенос заряда осуществляется перескоком носителей между сопряженными участками, а электропроводность и концентрация парамагнитных центров непосредственно связаны с числом сопряженных участков.

Образование пространственных структур у продуктов конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом сопровождается значительным увеличением электропроводности (на 5–8 порядков). Оптические и электрофизические свойства исследованных полимеров на каждом этапе превращения линейных олигомеров в полимеры с пространственной структурой связаны со строением макромолекулярных звеньев и с взаимодействием между ними.

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
Белорусского государственного
университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. В. Яркина, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., A10, 8, 1968.
2. Л. А. Игонин, К. И. Турчанинова, Докл. АН СССР, 150, 1280, 1963.
3. Л. В. Володько, М. А. Ксенофонтов, И. Д. Феранчук, Докл. АН БССР, 19, 976, 1975.