

УДК 541.64 : 539.2 : 543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
ФЕНОЛКАРБОРАНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ  
ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ**

*Абрамова Т.М., Алексеева С.Г., Валецкий П.М.,  
Голубенкова Л.И., Макарова И.М., Слоним И.Я.,  
Урман Я.Г., Шабадаш А.Н.*

Методами ЯМР- и ИК-спектроскопии изучены состав и строение фенолкарборанформальдегидного олигомера. Установлено, что в олигомере образуются лишь фрагменты, содержащие двух- и четырехзамещенные бензольные кольца, а в полимере — главным образом, четырехзамещенные. Показано, что наличие таких фрагментов способствует образованию более регулярной структуры, чем у обычных фенолформальдегидных олигомеров. На основании полученных данных предложено строение фенолкарборанформальдегидного олигомера и полимера.

Полимеры на основе фенолкарборанформальдегидного олигомера (ФКФ) [1] отличаются необычным поведением при высоких температурах [2, 3], что проявляется в длительной теплостойкости материалов на их основе [4], значительно превышающей уровень материалов на основе обычных фенолформальдегидных полимеров. В связи с этим представляет интерес более подробное исследование строения самого ФКФ и продуктов отверждения.

Исследования проводили на примере олигомеров, полученных в среде *n*-пропилового спирта при мольном соотношении 1,2-*bis*-(4-оксифенил)карборан : формальдегид=1 : 2,5 в присутствии 0,12 моля (ФКФ-0,12) и 0,20 моля NaOH (ФКФ-0,20).

Показатель	молекулярная масса	содержание фенольных гидроксил, %	содержание метилольных групп, %	T° размягч *
ФКФ-0,12	400-450	12-15	5-7	45
ФКФ-0,20	550-600	6-8	12-14	65

Для сравнения процессов, протекающих при синтезе и отверждении фенолформальдегидных олигомеров на основе бисфенолов различного строения, и уточнения отнесения на спектрах был синтезирован олигомер из 2,2-*bis*-(4-оксифенил)пропана и формальдегида (ДФПС). Этот олигомер также получен в среде *n*-пропилового спирта при мольном соотношении бисфенол : формальдегид=1 : 2,5 в присутствии 0,20 моля NaOH. Отверждение олигомеров ФКФ-0,12 и ФКФ-0,20 проводили при температуре 250°, ДФПС — при 160° в течение 1 час.

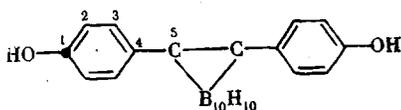
Спектры ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C были сняты на спектрометре WH-90 фирмы «Брукер» на частотах 90 и 22,63 Мгц соответственно в режиме Фурье-преобразования. Растворителями служили ацетон (с добавлением дейтероацетона) или диоксан. Число накопленей составляло от 50 до 100 в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H и до 35 000 в спектрах ЯМР<sup>13</sup>C. Спектры сняты с внутренним эталоном — гексаметилдисилоксаном, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилана составляет для ЯМР<sup>1</sup>H — 0,05 м.д и для ЯМР<sup>13</sup>C — 1,94 м.д.

ИК-спектры порошков олигомеров и полимеров ФКФ сняты на спектрометре «Hilger N-800» с призмой NaCl в диапазоне 700-2800 см<sup>-1</sup>. Образцы для испытания получены прессованием в таблетках с KBr.

\* Определена по термомеханической кривой.

**Спектры ЯМР.** Для исследования структуры олигомера были сняты спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  как самого олигомера, так и исходного бисфенола — 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана (фенолкарборана).

Углеродный спектр фенолкарборана, изображенный на рис. 1, а, состоит из пяти сигналов, соответствующих числу различных атомов углерода



Отнесение сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  сделано на основании сравнения со спектрами дифенилолпропана и других фенолов [5].

Углеродный спектр олигомера ФКФ-0,20 (рис. 1, б) в ароматической области содержит пять основных сигналов, точно совпадающих с сигналами однотипных атомов углерода исходного фенолкарборана. Кроме того,

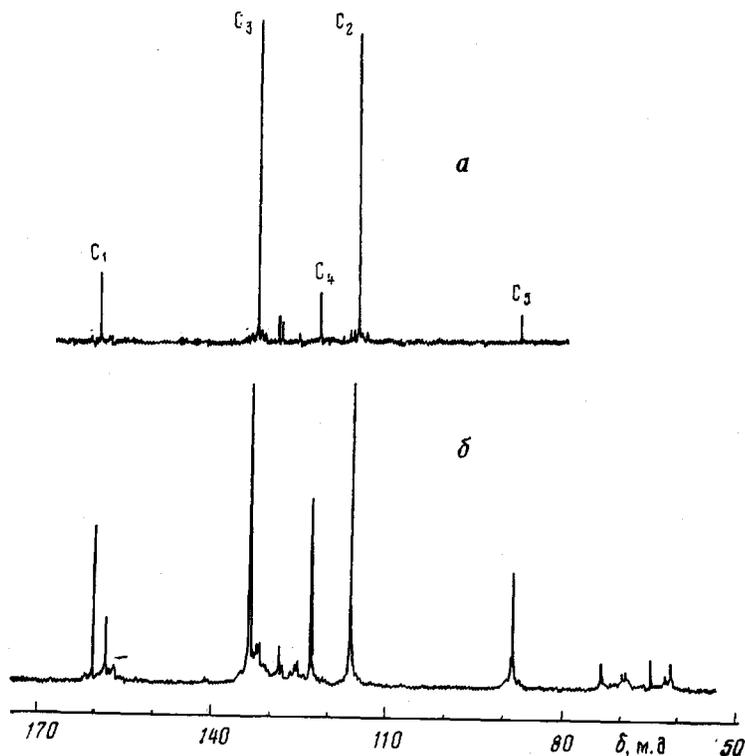
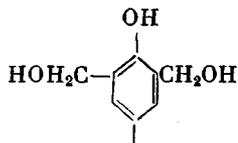


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  1,2-бис-(4-оксифенил)карборана (а) и олигомера ФКФ (б)

в спектре имеются сигналы метилольных групп и диметиленэфирных мостиков в области 63–73 м.д [6].

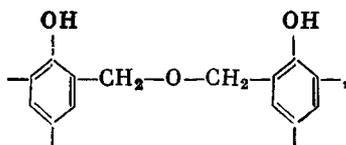
Сигналы метиленовых *o,o*- $\text{CH}_2$ -мостиков при 30,5 м.д [7] в спектре ФКФ не наблюдаются. Наиболее чувствителен к типу замещения бензольного цикла сигнал атомов углерода, связанных с  $\text{OH}$ -группой [8], который на спектре обозначен  $\text{C}_{(1)}$ . Рассмотрение сигнала  $\text{C}_{(1)}$  показывает, что пик при 159,83 м.д отвечает незамещенному бензольному кольцу фенолкарборана и его площадь составляет ~50% от всей площади сигнала  $\text{C}_{(1)}$ . Пик при 157,57 м.д имеет сдвиг относительно пика незамещенного бензольного кольца 2,26 м.д. Учитывая, что спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ФКФ не содержит сигналов  $\text{CH}_2$ -мостиковых групп и что в соответствии с лит. данными [6] *орто*, *орто*-инкремент для  $\text{ONCH}_2$ -заместителя составляет 1,1 м.д, этот сдвиг

можно приписать удвоенному инкременту  $\text{CH}_2\text{OH}$ -заместителя. Это позволяет предположить, что пик при 157,57 м.д отвечает фрагменту



содержание которого составляет ~30 мол. % от всех бензольных колец ФКФ.

Пик при 156,55 м.д может отвечать фрагменту



содержание которого составляет ~20 мол. % от всех бензольных колец.

Положение пиков в области сигналов атомов  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  подтверждает предположение о том, что замещение бензольного кольца идет в *орто*-положение. На это указывает отсутствие пиков в области более сильного

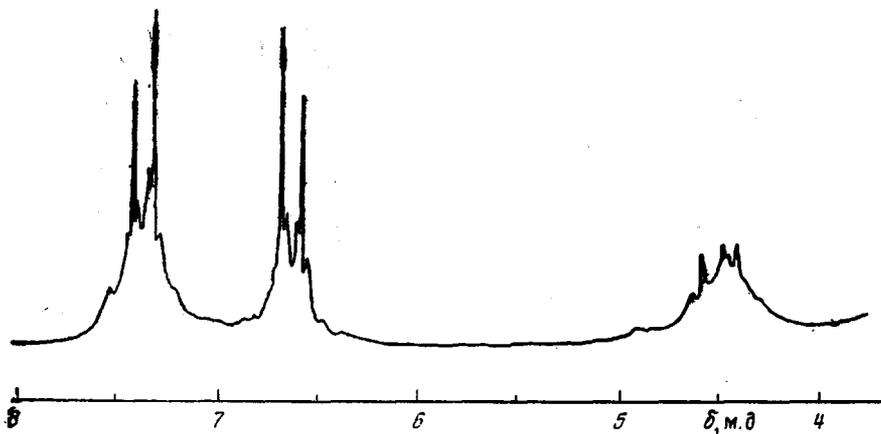
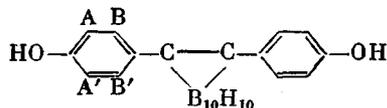


Рис. 2. Спектр ПМР олигомера ФКФ

поля по отношению к сигналу  $\text{C}_2$  исходного фенолкарборана, а также появление пиков в слабом поле (сдвиг на ~13 м.д) относительно сигнала  $\text{C}_2$  фенолкарборана.

Спектр ПМР фенолкарборана



содержит кватер типа  $\text{AA}'\text{BB}'$  протонов ароматического кольца. Широкий сигнал при  $\delta=3,8$  м.д соответствует протону гидроксильной группы. Сигналы протонов, связанных с атомами бора, сильно уширены и наблюдаются только при большом усилении.

Спектр ПМР олигомера ФКФ (рис. 2) показывает, что в олигомере ФКФ отсутствуют метиленовые мостики (сдвиг для *o*, *o'*- $\text{CH}_2$ -мостики равен 3,9–4,0 м.д [9]), а сигнал в области ~4,5 м.д, по данным ЯМР  $^1\text{H}$  для резольных фенолформальдегидных олигомеров может отвечать метилоль-

ным группам —  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$  мостикам [7]. *Орто*-инкремент для метилольных групп, по данным работы [10], составляет 0,07 м.д. Таким образом, сигнал протонов ароматического кольца должен состоять из квартета  $\text{AA}'\text{BB}'$  от незамещенных колец, как в спектре исходного фенолкарборана, и синглета от дизамещенных колец в соответствии с данными углеродного спектра олигомера ФКФ. Так как инкременты метилольных групп малы, то синглет от дизамещенных колец практически не смещен относительно исходного положения  $\text{AA}'$ -части квартета.

На основании ПМР спектра олигомера и данных спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  было установлено, что в среднем на одно бензольное кольцо приходится две метилольные или метиленаэфирные группы.

Исследование олигомера ФКФ-0,12 методом ЯМР-спектроскопии показало, что он содержит структурные фрагменты, аналогичные ФКФ-0,20.

Полимер же на основе олигомера ФКФ-0,12 представляет собой неплавкий, но в значительной степени растворимый продукт (гель-фракция составляет 15–18% и молекулярная масса золь-фракции ~2000), в то время как олигомер ФКФ-0,20 в тех же условиях образует практически нерастворимый (гель-фракция составляет 95–97%) и неплавкий продукт. Данные спектров ЯМР золь-фракции показали, что в продукте появляются  $\text{CH}_2$ -мостики и полностью исчезают метилольные группы и диметиленэфирные связи.

Все это позволяет предположить, что процесс отверждения олигомера ФКФ-0,12 приводит к образованию малоразветвленного полимера, сохраняющего растворимость.

**ИК-спектры.** Данные ИК-спектроскопических исследований олигомеров хорошо коррелируют с результатами ЯМР-исследований.

Интерпретацию ИК-спектров ФКФ олигомеров проводили в соответствии с литературными данными [11–14] и при помощи спектров ДФПС и мономеров: 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана, 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана, 1,2-бис-(оксиметил)карборана. Полосы поглощения 840, 1480 и 1510  $\text{см}^{-1}$  характерны для различных замещений бензольного кольца: 840  $\text{см}^{-1}$  соответствует внеплоскостным колебаниям 1,4-замещенного бензольного кольца; 1510  $\text{см}^{-1}$  — деформационным колебаниям 1,4- и 1,2,4-замещенного бензольного кольца; 1480  $\text{см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям 1,2,4,6-замещенного бензольного кольца.

Полоса поглощения 2600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям В — Н-карборановой группы [11], и наблюдаемые в спектрах модельных соединений полосы 1075, 830 и 730  $\text{см}^{-1}$  [12], интенсивность которых сохраняется в процессе отверждения, отнесены к колебаниям, характерным для карборанового ядра. В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса 730  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания карборановой группы), интенсивность которой остается без изменения в широком интервале температур.

В спектрах ФКФ олигомеров (рис. 3) наблюдаются полосы, характерные для 1,4- и 1,2,4,6-замещений. Об отсутствии 1,2,4-замещений, проявляющихся в области 825  $\text{см}^{-1}$  в обоих ФКФ олигомерах, свидетельствует неизменность интенсивности контура полосы 830  $\text{см}^{-1}$ , характерной для колебаний карборанового ядра. Отсутствие заметной полосы поглощения, связанной с 1,2,4,6-замещением в области 860–880  $\text{см}^{-1}$ , на основании рассмотрения спектров модельных соединений можно объяснить незначительным коэффициентом поглощения четырехзамещенного бензольного кольца.

Наличие в структуре ФКФ олигомеров только ди- и тетразамещенных фрагментов, по-видимому, связано с сильным электроноакцепторным действием карборанового ядра, направляющим процесс образования метилольных производных аналогично взаимодействию формальдегида с хлор- и нитрофенолами в щелочной среде [15, 16]. При этом активируется второе *орто*-положение бензольного кольца за счет внутримолекулярной водородной связи [17], что способствует образованию *орто*, *орто*-диметилольных

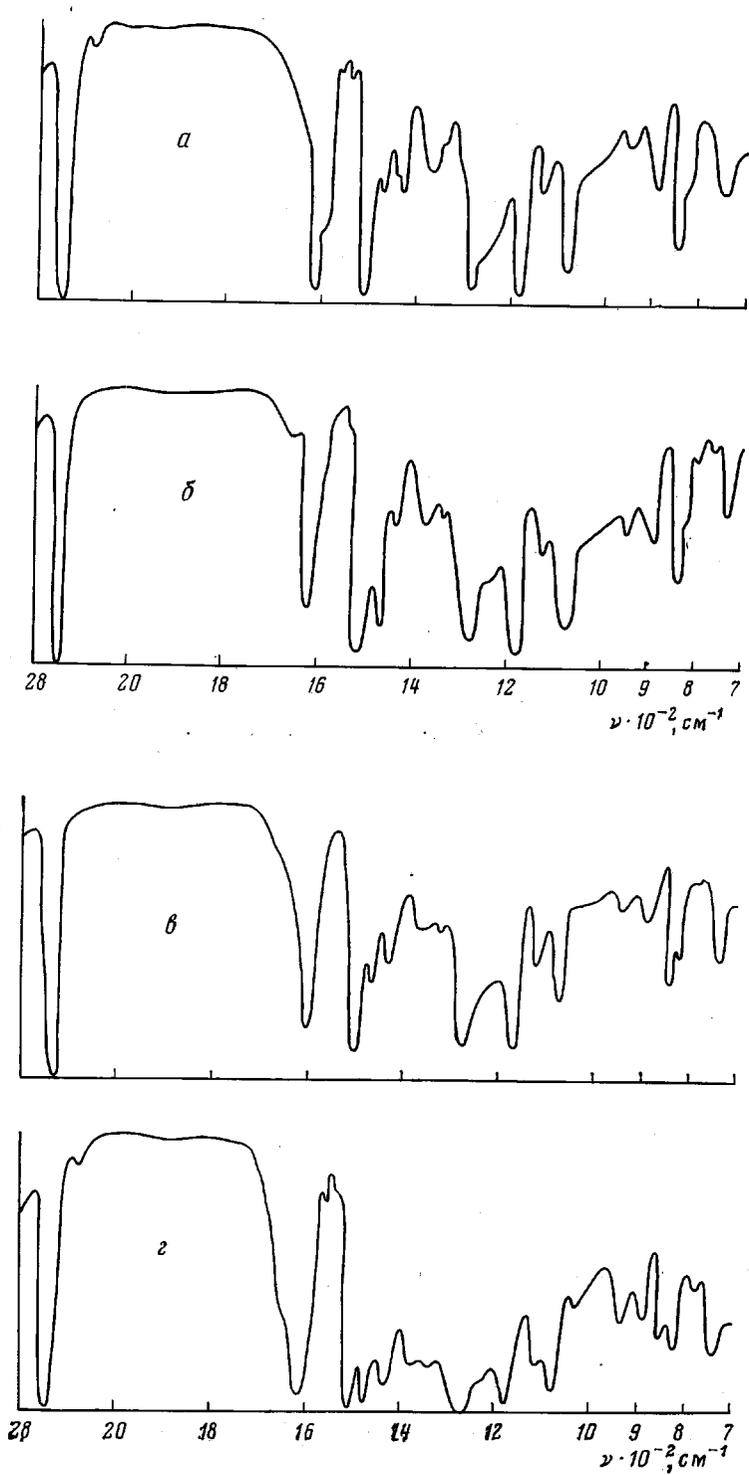
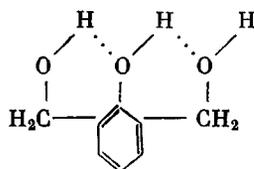


Рис. 3. ИК-спектры олигомеров ФКФ-0,12 (*a*) и ФКФ-0,20 (*б*) и полимеров на их основе (*в*, *г*) соответственно

производных фенолкарборана [18]



Метод ИК-спектроскопии позволил также исследовать структуру нерастворимых (отвержденных) продуктов, которую не удастся анализировать методом ЯМР.

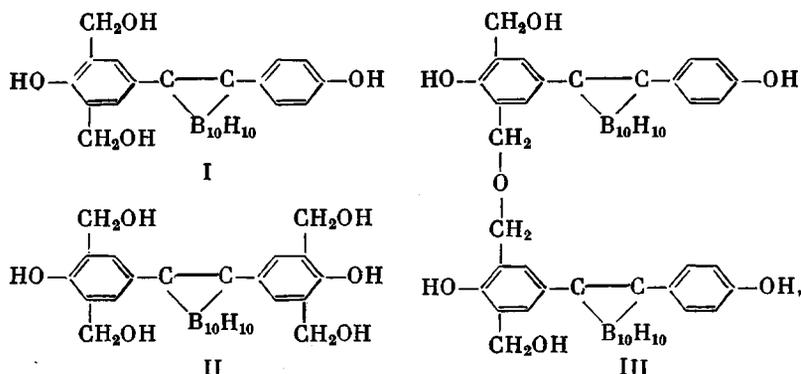
Сравнение спектров олигомеров и полимеров ФКФ (рис. 3) показывает уменьшение интенсивности полос поглощения  $845$  и  $1510\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям 1,4-замещенного бензольного кольца, и увеличение интенсивности полосы  $1485\text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний 1,2,4,6-замещенного бензольного кольца.

Изменение отношения оптических плотностей полос поглощения олигомеров и полимеров ФКФ представлено в таблице.

Как видно из данных таблицы, полимер на основе ФКФ-0,12, сохраняющий высокую растворимость после термообработки, содержит значительно меньшее количество четырехзамещенных бензольных колец, характерных для трехмерной структуры, чем полимер на основе ФКФ-0,20.

Отношение оптических плотностей, соответствующее этому замещению ( $D_{1485}/D_{730}$ ) для полимера ФКФ-0,12 составляет 0,55. Для ФКФ-0,20 образуется большее количество четырехзамещенных структур ( $D_{1485}/D_{730}=1,2$ ), что обуславливает образование регулярной пространственной сетки. Из таблицы также следует, что при отверждении не происходит замещения лишь в одно *орто*-положение. Действительно, в случае структуры, содержащей 1,2,4-замещенное бензольное кольцо (которая также как и для 1,4-замещения, поглощает в области  $1510\text{ см}^{-1}$ ), не наблюдалось бы равенство изменения отношений оптических плотностей  $D_{1510}$  и  $D_{1485}$  при переходе от олигомера к полимеру.

Анализируя полученные данные спектральных исследований, а также результаты определения молекулярной массы и количества метилольных групп, можно предположить, что в состав олигомера ФКФ входят следующие изомерные продукты:



примерное содержание которых может составлять: I — 30–40, II — 10, III — 40–50%.

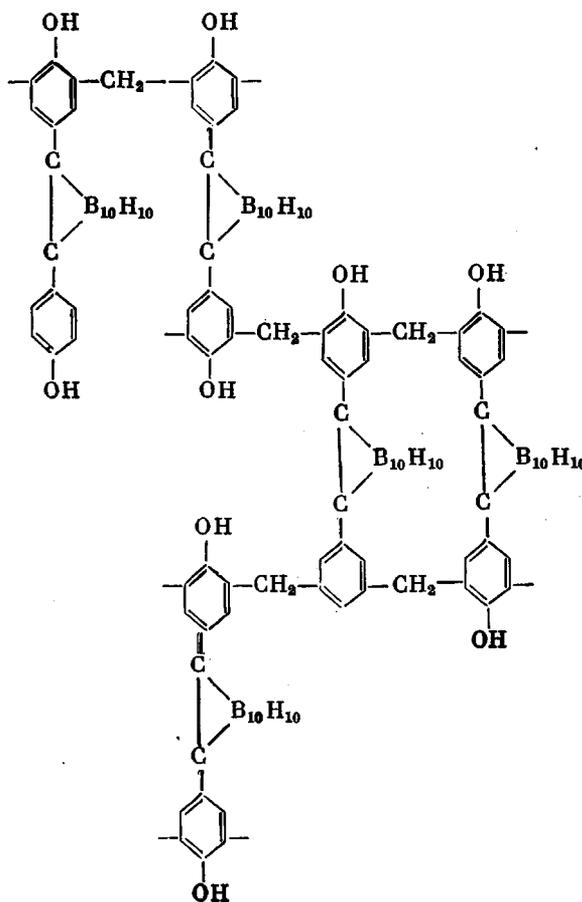
ИК-спектроскопические исследования ФКФ-полимеров показали, что механизм процесса отверждения этих олигомеров аналогичен механизму синтеза и приводит в случае олигомера ФКФ-0,20 к образованию значительного количества *орто*, *орто*-дизамещенных производных фенолкарборана. Учитывая также, что в полимере практически нет 1,2,4-замещенных

**Отношение оптических плотностей полос поглощения  
ФКФ олигомеров и полимеров \***

Образец	$\frac{D_{845}}{D_{730}}$	$\frac{D_{1485}}{D_{730}}$	$\frac{D_{1510}}{D_{730}}$
Олигомер ФКФ-0,12	3,15	0,35	2,4
Полимер ФКФ-0,12	2,1	0,55	1,6
Олигомер ФКФ-0,20	1,75	0,7	1,25
Полимер ФКФ-0,20	1,1	1,2	0,75

\* Оптическую плотность полос 1510, 1485, 845, 730 см<sup>-1</sup> определяли по методу базовой линии, проведенной параллельно оси абсцисс у длин волн 1500, 1475, 860 см<sup>-1</sup> (рис. 3, а).

фрагментов бензольного кольца, что способствует нарушению регулярности структуры, можно предположить наиболее вероятную модель структуры отвержденного ФКФ



Регулярность образующейся структуры полимера ФКФ наряду с влиянием карборанового ядра, по-видимому, способствует в значительной степени повышению теплостойкости фенолкарборанформальдегидных полимеров по сравнению с обычными фенолформальдегидными резинами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1974, № 2, 19.
2. П. М. Валецкий, Т. М. Абрамова, Л. И. Комарова, Л. И. Голубенкова, В. И. Станко, С. В. Виноградова, Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Старение и стабилизация полимеров», Ташкент, 1976, стр. 39.
3. А. И. Аксенов, Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 227, 603, 1976.
4. М. Г. Лурье, Д. А. Кардашов, А. П. Петрова, П. М. Валецкий, Л. И. Голубенкова, Г. А. Коломоец, Тезисы докладов на II конференции «Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе», Таллин, 1976, стр. 46.
5. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975, стр. 96.
6. A. J. I. de Breet, W. Dankelman, W. G. V. Huysmans, J. de Wit, Angew. Makromolec. Chemie, 62, 7, 1977.
7. J. C. Woodbrey, H. P. Higginbottom, H. M. Culbertson, J. Polymer Sci., A3, 1079, 1965.
8. М. И. Силинг, Я. Г. Урман, И. В. Адорова, С. Г. Алексеева, О. С. Матюхина, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A19, 309, 1977.
9. М. И. Силинг, О. С. Матюхина, О. А. Мочалова, В. П. Пшеницына, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A11, 1943, 1969.
10. J. Veeby, S. Sternhell, T. Hoffmann-Ostenhof, E. Pretsch, W. Simon, Analyt. Chem., 45, 1571, 1973.
11. Л. А. Лейтес, Л. Е. Виноградова, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1016.
12. Л. А. Лейтес, Л. Е. Виноградова, В. Т. Алексанян, С. С. Букалов, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 2480.
13. Н. И. Макаревич, Н. И. Сушко, А. И. Иванов, Т. И. Глазова, Ж. прикл. спектроскопии, 18, 671, 1973.
14. Л. М. Свєрдлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 72.
15. Ф. Уокер, Формальдегид, «Госхимиздат», 1957, стр. 276.
16. P. W. Martin, The Chemistry of Phenolic Resins, N. Y., 1956, p. 11.
17. K. Hultsch, Chemie der Phenolharze, Berlin, 1950, s. 28.
18. М. И. Силинг, В сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, «Наука», 11, 125, 1977.

---

### STUDY OF THE STRUCTURE OF PHENOLCARBORANE FORMALDEHYDE OLIGOMERS AND POLYMERS

*Abramova T. M., Alekseeva S. G., Valetskii P. M., Golubenkova L. I., Makarova I. M., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Shabadash A. N.*

#### Summary

The composition and structure of phenolcarborane formaldehyde oligomer has been studied by NMR and IR-spectroscopy. It was found that in oligomer the fragments with di- and tetra-substituted benzene rings were formed, while in polymer mainly tetra-substituted rings were formed. It was shown that the existence of such fragments led to the formation of more regular structure than in usual phenolformaldehyde oligomers. Basing on the data obtained the structure of phenolcarborane formaldehyde oligomer and polymer was proposed.