

© 1990 г. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, А. С. Курапов,  
Н. В. Чижова, Б. А. Киселев, В. Н. Степанова,  
А. С. Круглов

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ПО ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

Реакцией Вильямсона фенолформальдегидного новолака и бромистого пропаргила получены олигомеры, содержащие различное количество пропаргилоксигрупп, и исследованы их свойства. Показано, что полученные олигомеры термически отверждаются при 180–220° с образованием нерастворимых и неплавких продуктов, причем скорость отверждения возрастает с увеличением количества ненасыщенных группировок. По данным ИК-спектров показано, что превращение ненасыщенных группировок в процессе отверждения происходит при температуре выше 150°.

Известно [1], что фенолформальдегидные олигомеры (ФФО), содержащие кратные связи, при отверждении практически не выделяют летучих продуктов, что является важным фактором при создании высококачественных материалов.

Один из способов получения таких олигомеров — алкилирование ФФО соединениями, содержащими кратные связи, например бромистым аллилом [2] или бромистым пропаргиллом [3]. О модификации ФФО бромистым пропаргиллом в литературе имеются лишь патентные данные [3], в которых свойства полученных продуктов не приведены.

Настоящее сообщение посвящено исследованию процесса получения ненасыщенных ФФО реакцией Вильямсона и условий отверждения синтезированных при этом продуктов.

В качестве исходных соединений были выбраны ФФО новолачного типа марки СФ-010 и бромистый пропаргил. Реакцию О-алкилирования осуществляли в растворе ацетона. К кипящему раствору ФФО и бромистого пропаргила в течение 2 ч добавляли 30%-ный водный раствор NaOH в количестве, эквивалентном бромистому пропаргилу. После перемешивания в течение 8 ч и охлаждения в реакционную массу добавляли бензол, промывали 5%-ным раствором HCl и водой до нейтральной реакции, сушили MgSO<sub>4</sub>, отгоняли растворитель и сушили до постоянного веса при 60°/133 Па.

ИК-спектры продуктов О-алкилирования и отверждения снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr и на пластинах NaCl на воздухе.

Исследование процессов отверждения осуществляли на образцах, не содержащих гидроксильных групп и содержащих пропаргильные и гидроксильные группы в соотношении 1:1. Олигомеры наносили на пластины NaCl в виде ацетоновых растворов с последующим испарением растворителя при комнатной температуре в вакууме 13,3 кПа, затем пластины прогревали в токе аргона в течение 1 ч при 100, 120, 135, 150, 175, 200 и 220°. Пластины с пленкой олигомера помещали в колбу, снабженную насадкой для пропускания аргона, и продували систему в течение 1 ч до начала нагревания, затем колбу опускали в термостатированную баню. По окончании нагревания при установленной температуре продолжали продувку системы аргоном до охлаждения до комнатной температуры.

Отверждение полученных продуктов осуществляли на полимеризационной плитке при 180 или 220°, причем отвержденные таким образом продукты дополнительно термообработывали при 220° в течение 2 ч под давлением. Содержание низкомолекулярных фракций определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета, содержание гидроксильных групп — по методике [4], ММ — эбуллиоскопией в ацетоне. Термомеханические кривые снимали под нагрузкой 100 г (диаметр пуансона 4 мм) и скорости подъема температуры 2 К/мин.

Условия процесса О-алкилирования и свойства полученных модифицированных новолаков приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, независимо от соотношения исходных компонентов продукты реакции образуются с выходом не менее 82%. Они представляют собой твердые продукты светло-коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне и хлороформе. Смолообразный продукт, не содержащий

Таблица 1

## Условия синтеза и свойства О-пропаргилзамещенных ФФО

Опыт, №	Мольное соотношение ОН-группы : : HC≡CCH <sub>2</sub> Br	Время реакции, ч	Выход, %	Содержа- ние ОН- групп, %	x	M	T <sup>0</sup> размягч
1	1 : 1,10	5	82,0	2,8	0,78	—	25
2	1 : 1,10	10	97,0	0,0	1,00	960	10
3	1 : 0,50	10	92,9	7,0	0,49	1080	35
4	1 : 0,25	10	95,0	11,0	0,25	810	45
5	1 : 0,10	10	94,5	14,0	0,10	820	70
6	Исходный новولاк	—	—	15,5	0,00	660	85

Примечание. Мольная доля x пропаргилсигрупп рассчитана по содержанию гидроксильных групп, T размягч определена из термомеханических кривых.

Таблица 2

## Условия отверждения и свойства отвержденных О-пропаргиллированных новولاков

Опыт *, №	x	Время отверждения (мин) при T°		Содержание низкомолекулярных веществ (ацетон, 3 ч), %	Потери веса (%) при нагревании на воздухе в тече- ние 3 ч при T°	
		180	220		300	350
1	0,78	20	10	0,6	—	—
2	1,00	15	5	0,8	12,6	40,0
3	0,49	60	20	1,7	16,8	32,0
4	0,25	120	40	0,7	15,4	54,0
5	0,10	150	70	18,6	—	56,2
6	СФ-010, отвержденный ГМТА ** (10 вес.%)	—	—	10,0	17,0	—

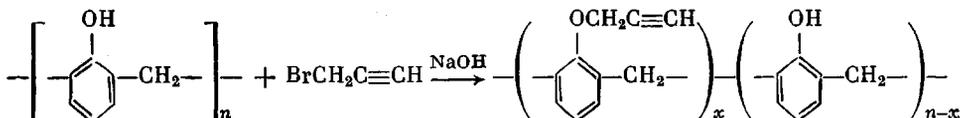
\* Номер опыта соответствует номеру опыта в табл. 1.

\*\* Гексаметилентетрамин.

гидроксильных групп (опыт 2), хорошо растворяется в бензоле и толуоле.

В ИК-спектрах полученных продуктов по сравнению с ИК-спектрами исходного новولاка уменьшается интенсивность полосы поглощения 3100–3600 см<sup>-1</sup> (ОН-группа) и появляются полосы 2140 и 3300 см<sup>-1</sup> (C≡C–H) и полоса 1040 см<sup>-1</sup> (C–O–C). Характерно, что интенсивность полосы 3100–3600 см<sup>-1</sup> закономерно уменьшается, а интенсивность полос 2140 и 3300 см<sup>-1</sup> уменьшается с увеличением количества взятого в реакцию бромистого пропаргила. Продукт опыта 2 не имеет по данным ИК-спектра полосы поглощения 3100–3600 см<sup>-1</sup>, характерной для ОН-группы, что свидетельствует о полной завершенности процесса О-алкилирования.

Общую схему процесса можно представить следующим образом:



Следует отметить, что при мольном соотношении ОН-групп и бромистого пропаргила 1 : 1,1 (табл. 1, опыты 1 и 2) увеличение продолжительности процесса с 5 до 10 ч увеличивает выход продуктов с 82 до 97% и понижает содержание ОН-групп с 2,8% до их полного превращения.

При уменьшении количества бромистого пропаргила, взятого в реакцию от 1,1 до 0,1 моля на 1 моль ОН-групп, содержание непрореагировав-

ших гидроксильных групп составляет до 14% (опыты 2–5). При этом мольная доля пропаргиллоксигрупп  $x$  понижается от 1,0 до 0,1. Полученные величины содержания пропаргиллоксигрупп свидетельствуют о том, что в выбранных условиях пропаргилбромид реагирует практически количественно.

Следует отметить, что уменьшение содержания гидроксильных групп в продуктах понижает их температуру размягчения от 85 до 10°.

Полученные О-пропаргилзамещенные новолаки при температурах 180–220° отверждаются с образованием нерастворимых и неплавких продуктов. Данные по скорости отверждения и содержания низкомолекулярных веществ в отвержденных продуктах приведены в табл. 2. Как видно, увеличение мольной доли пропаргиллоксигрупп от 0,1 до 1,0 уменьшает продолжительность отверждения при 180° от 150 до 15 мин. Повышение температуры увеличивает скорость отверждения. Так, продукт, содержащий 0,25 мольных частей пропаргильных групп, при 180° отверждается за 120 мин, а при 220° за 40 мин. Интересно отметить, что продукт, не содержащий гидроксильных групп (табл. 1, образец 2), отверждается очень быстро с интенсивным разогреванием и последующим разложением.

По данным изотермического ТГА, на воздухе при 300 и 350° в течение 3 ч потери веса отвержденных О-пропаргилзамещенных олигомеров составляют 12,6 и 40,0% (образец 2); 16,8 и 32,0% (образец 3) соответственно. Для сравнения: образец 6 на основе фенолформальдегидного олигомера новолачного типа СФ-010, отвержденный в присутствии 10 вес.% гексаметилентетрамина, имеет потери веса при 300° 17,0%, т. е. практически мало отличается от модифицированных ФФ·О.

В то же время более низкое содержание низкомолекулярных веществ в отвержденных модифицированных ФФО в отличие от СФ-010 свидетельствует о высокой степени завершенности процесса отверждения и образования сшитых продуктов.

Интересно отметить, что, по данным ИК-спектров, изменение характера поглощения для исследуемых образцов происходит при температурах выше 150°. Так, в пропаргилсодержащем олигомере (образец 2) после нагревания при 175° в течение 1 ч появляется широкая полоса в области 1640–1740 см<sup>-1</sup>, характерная, по-видимому, для карбоксильной группировки, которая появляется за счет процессов окисления пропаргильных групп (кислородом воздуха, адсорбированного на поверхности пленки образца). После нагревания при 200° в течение того же времени происходит уменьшение интенсивности полосы в области 3300 см<sup>-1</sup> (группы С≡Н) и появляется широкая полоса в области 3350–3550 см<sup>-1</sup>, характерная для колебаний гидроксильных групп. Появление этой полосы может быть обусловлено изомеризацией пропаргильной группы с переходом в ароматическое кольцо, что подтверждается уменьшением относительной интенсивности полосы 1040 см<sup>-1</sup>, характерной для связи С–О–С. После нагревания образцов при 220° в течение 1 ч в спектре наблюдается уширение полос, характерное для сшитых структур.

Аналогичная картина изменения ИК-спектров наблюдается также для олигомеров, содержащих одновременно пропаргильные и гидроксильные группы (образец 3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байрамов М. Р., Алиев С. М., Сергеев В. А., Шугиков В. К., Алиева С. Г. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 11. С. 1898.
2. Kanagwa Sh., Takagishi H., Adachi T., Kamio K. // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. 98603n.
3. Picklesimer L. G. Pat. USA 4226800/РЖХим. 1981. № 11. Н166.
4. Лосев И. П., Федотова О. Я. // Практикум по химии высокополимерных соединений. М., 1959. С. 79.