

© 1991 г. Г. М. Цейтлин, М. В. Зеленская, Г. И. Тимофеева

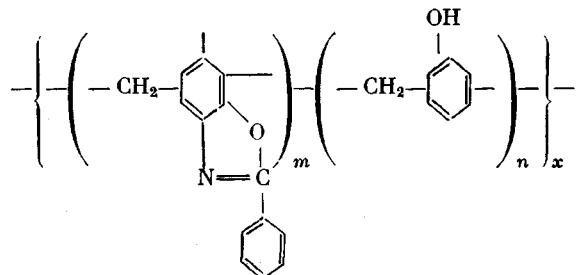
**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
БЕНЗОКСАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ**

Методами седиментации, фракционирования, вискозиметрии и потенциометрического титрования изучен состав и строение бензоксазолсодержащих фенолформальдегидных олигомеров с различным содержанием бензоксазольных фрагментов. Установлено, что соотношение бензоксазольных и фенолформальдегидных фрагментов практически не зависит от величины молекулярной массы узких фракций, что однозначно свидетельствует о статистическом характере распределения этих фрагментов по цепи и однородности олигомеров по составу. Показано, что степень неоднородности олигомеров по молекулярной массе невелика и характеризуется коэффициентом полидисперсности порядка 1,5, что хорошо согласуется с закономерностями формирования молекулярно-массового распределения в условиях двухфазной поликонденсации.

Фенолформальдегидные полимеры широко применяют в производстве пресс-порошков, волокнистых, слоистых пластиков, клеев, лаков. Однако наряду с высокой прочностью и хорошими адгезионными характеристиками существенным их недостатком является относительно невысокая термостойкость. Один из способов повышения термостойкости полимеров — их модификация путем введения в химическую структуру термически устойчивых гетероциклических фрагментов, выполняющих функцию стабилизаторов. Известными соединениями такого типа являются бензоксазолсодержащие фенолформальдегидные олигомеры (БФФО). В связи с повышенной термостойкостью БФФО можно использовать как самостоятельно, так и в качестве модифицирующих добавок к фенол- и меламинформальдегидным олигомерам для улучшения их термических и эксплуатационных характеристик.

Известно, что однородность сополимера по составу — одно из важнейших условий для получения полимерного материала с улучшенными свойствами, а многие физико-механические и эксплуатационные свойства определяются величиной молекулярной массы и полидисперсностью. Поэтому цель настоящей работы — изучение состава, строения и молекулярно-массовых характеристик бензоксазолсодержащих фенолформальдегидных олигомеров.

В качестве объектов исследования использовали образцы БФФО-1 и БФФО-2 с различным соотношением бензоксазолсодержащих *m* и фенилформальдегидных *n* фрагментов, синтезированные поликонденсацией в растворе и отвечающие общей формуле



Образцы расфракционированы методом дробного осаждения в системе диоксан — гептан из 3%-ного исходного раствора олигомера при 25° на 14 (БФФО-1) и 17 (БФФО-2) фракций. Потери при фракционировании невелики и составляли соответственно 2,7 и 3,2%.

Таблица I

Результаты фракционирования бензоксазолсодержащих фенолформальдегидных олигомеров

Фракция, №	Масса фракции, г	[η] дл/г		Массовая доля, W_t	\bar{M}_w $\cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ / г·моль	\bar{M}_n $\cdot 10^4$	Содержание, мас. %		$m : n$
		диоксан	ТГФ					азота	группы ОН	

Олигомер БФФО-1

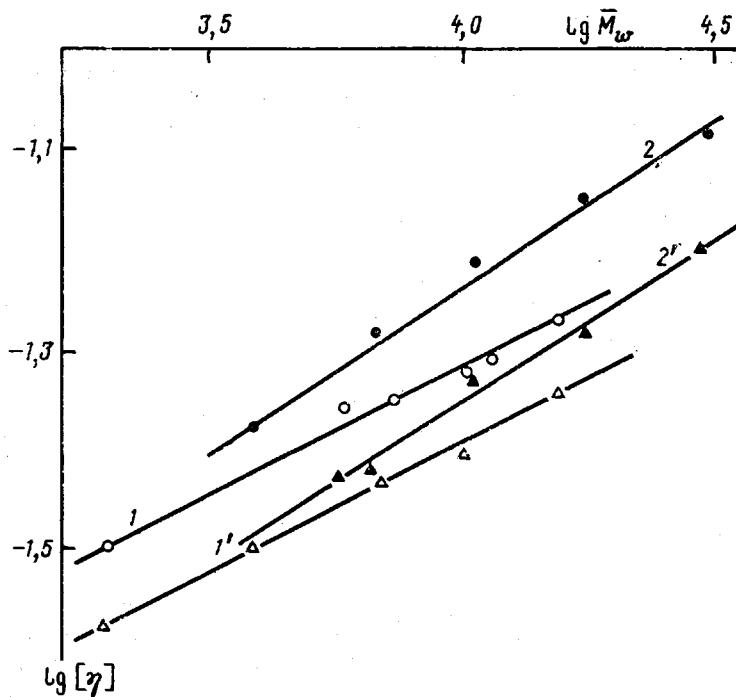
1	1,6071	0,047	0,055	0,0324	15,8	0,63	15,0	4,47	5,1	1,10 : 1
2	1,0008	0,045	—	0,0202	—	—	13,3	4,48	4,9	1,10 : 1
3	2,0081	0,044	—	0,0405	—	—	12,2	3,10	3,7	1,67 : 1
4	3,0173	0,043	0,048	0,0609	11,2	0,92	11,2	3,83	4,8	1,20 : 1
5	2,8898	0,042	—	0,0583	—	—	10,3	4,44	5,2	1,09 : 1
6	2,3918	0,040	0,049	0,0482	10,2	1,07	8,6	3,17	3,9	1,61 : 1
7	3,7928	0,039	—	0,0765	—	—	8,2	3,85	4,8	1,21 : 1
8	3,6051	0,039	—	0,0727	—	—	7,6	3,51	4,5	1,34 : 1
9	5,0030	0,038	0,046	0,1009	7,3	1,71	7,1	3,46	4,4	1,36 : 1
10	2,4075	0,038	—	0,0486	—	—	7,0	4,47	5,4	1,10 : 1
11	4,0931	0,037	—	0,0826	—	—	6,4	3,81	4,8	1,25 : 1
12	3,0258	0,037	—	0,0610	—	—	6,1	4,48	5,2	1,10 : 1
13	3,6001	0,036	—	0,0726	—	—	6,1	3,42	4,8	1,43 : 1
14	11,1025	0,027	0,032	0,2243	2,0	5,18	1,9	4,42	5,8	1,10 : 1

Олигомер БФФО-2

1	1,1527	0,068	—	0,0224	—	—	39,6	2,96	8,8	0,43 : 1
2	3,6021	0,064	0,083	0,0701	30,0	0,37	33,1	2,64	9,3	0,37 : 1
3	2,1635	0,062	—	0,0421	—	—	30,1	2,71	9,7	0,33 : 1
4	2,2850	0,059	—	0,0445	—	—	26,1	2,68	8,7	0,43 : 1
5	2,3178	0,054	0,071	0,0451	17,6	0,71	20,1	2,88	8,9	0,42 : 1
6	2,7913	0,053	—	0,0543	—	—	19,0	3,32	8,1	0,50 : 1
7	1,2980	0,050	—	0,0253	—	—	16,5	2,68	9,6	0,34 : 1
8	2,7935	0,049	—	0,0554	—	—	14,6	2,76	9,4	0,37 : 1
9	2,4394	0,047	0,062	0,0475	15,4	0,97	13,4	2,86	9,1	0,40 : 1
10	2,7794	0,043	—	0,0541	—	—	10,3	3,48	8,5	0,55 : 1
11	2,7952	0,041	—	0,0544	—	—	8,9	3,00	8,7	0,43 : 1
12	2,6002	0,040	—	0,0506	—	—	8,3	3,28	8,4	0,50 : 1
13	2,2648	0,039	—	0,0635	—	—	7,4	3,25	8,3	0,50 : 1
14	3,7754	0,038	0,052	0,0735	6,8	2,12	7,2	3,48	7,8	0,55 : 1
15	2,9546	0,037	—	0,0575	—	—	6,4	3,11	8,6	0,45 : 1
16	3,4138	0,035	—	0,0664	—	—	5,9	3,08	9,0	0,43 : 1
17	8,9484	0,032	0,042	0,1742	3,9	3,50	4,5	3,37	8,3	0,53 : 1

Вязкость фракций и нефракционированных образцов измеряли в двух растворителях — 1,4-диоксане и ТГФ в модифицированном вискозиметре Убеллоде с «висящим» уровнем в диапазоне концентраций 1–5 г/дл при $20 \pm 0,1^\circ$. Двойной графической экстраполяцией η_{ud}/c и $(\ln \eta_{otn})/c$ на бесконечное разбавление находили значения характеристической вязкости $[\eta]$.

\bar{M}_w нефракционированных образцов и некоторых фракций определяли из седиментационных данных методами установившегося [1] и неустановившегося [2] равновесия. Опыты проводили на аналитической ультракартифуге 3180 (МОМ, Венгрия) в ТГФ при температуре $25 \pm 0,1^\circ$ и скорости вращения ротора $(25-50) \cdot 10^3$ об/мин для 4–5 концентраций в диапазоне 0,05–1,0 г/дл. Экстраполяцией на бесконечное разбавление $1/\bar{M}_w^{\text{каж}}$, найденных для конечных концентраций, определяли истинное значение \bar{M}_w и второй вириальный коэффициент A_2 , согласно уравнению $1/\bar{M}_w = 1/\bar{M}_w^{\text{каж}} - 2A_2C$. Удельный парциальный объем $\bar{V} = 0,861$ и $0,874 \text{ см}^3/\text{г}$ для БФФО-1 и БФФО-2 соответственно и плотность ТГФ $\rho_0 = 0,789 \text{ г}/\text{см}^3$,



Двойная логарифмическая зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w узких фракций БФФО-1 ($1, 1'$) и БФФО-2 ($2, 2'$) в ТГФ ($1, 2$) и в диоксане ($2, 2'$)

необходимые для расчета \bar{M}_w из седиментационных данных, находили пикнометрически.

Содержание групп ОН в исходных образцах и во фракциях определяли ацетилированием в пиридине [3].

Результаты фракционирования БФФО-1 и БФФО-2 и измеренные молекулярно-массовые характеристики фракций представлены в табл. 1. В этой же таблице приведены данные по содержанию азота и гидроксильных групп по фракциям, а также соотношение бензоксазолсодержащих и фенолформальдегидных фрагментов $m:n$, вычисленное исходя из средневязкостной молекулярной массы \bar{M}_n фракций и данных элементного анализа по содержанию азота.

Анализ данных табл. 1 показывает, что $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций невелики, тем не менее вязкость первой и последней фракций различается в ~ 2 раза, а \bar{M}_w на ~ 1 порядок. Этот экспериментальный факт в сочетании с небольшими потерями позволяет нам считать, что фракционирование БФФО-1 и БФФО-2 прошло успешно и достаточно селективно [4]. Следовательно, мы можем воспользоваться данными по фракционированию для расчета характеристической вязкости $[\eta]$, \bar{M}_n и \bar{M}_w молекулярной массы исходных образцов из соотношений

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= 1 / \sum (W_i / M_i) \\ \bar{M}_w &= \sum W_i M_{\eta i} \\ [\eta] &= \sum W_i [\eta]_i,\end{aligned}$$

где W_i , $[\eta]_i$, $M_{\eta i}$ – соответственно массовая доля, характеристическая вязкость и средневязкостная молекулярная масса фракций.

Значения $M_{\eta i}$ рассчитывали по $[\eta]$ фракций в 1,4-диоксане с использованием параметров уравнения Марка – Кюна – Хаувинка $[\eta] = K_\eta \bar{M}_w^a$,

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики бензоксазолсодержащих фенолформальдегидных олигомеров

Олигомер	$[\eta]$ (диоксан $20 \pm 0,1^\circ$), дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Параметры уравнения Марка — Куна — Хаувин- ка				Содержание, мас. %		$m : n$	
				$K \cdot 10^3$	a	$K \cdot 10^3$	a	азота	группы OH		
				1-4 диоксан	ТГФ						
БФФО-1	0,040 0,036	5,8 6,9	— 1,5	3,42	0,27	4,64	0,25	4,84	4,8	1,19 : 1	
БФФО-2	0,046 0,045	12,5 13,4	— 1,5	1,96	0,34	2,9	0,32	3,41	8,7	0,47 : 1	

Примечание. В числителе — измерено экспериментально, в знаменателе — рассчитано из данных фракционирования.

найденных по зависимости $\lg [\eta] - \lg (\bar{M}_w)$ в ТГФ и 1,4-диоксане для узких фракций исследованных олигомеров БФФО-1 и БФФО-2 (рисунок).

Как видно из рисунка и табл. 2, исследуемые олигомеры характеризуются слабой зависимостью $[\eta] = f(\bar{M}_w)$: значение a заметно меньше 0,5 как в ТГФ, так и в 1,4-диоксане.

Причинами столь слабой зависимости вязкости от молекулярной массы могут быть как уплотнение молекулярного клубка за счет внутримолекулярных взаимодействий, так и разветвленность макромолекул исследуемых БФФО, поскольку одним из исходных мономеров при их синтезе является незамещенный фенол. Так, литературные данные, имеющиеся для традиционных фенолформальдегидных новолачных олигомеров, полученных при мольном соотношении фенол : формальдегид, равном 1,2 : 1, свидетельствуют о разветвленности указанных олигомеров и слабой зависимости $[\eta] = f(\bar{M}_w)$ [5-7].

При исследовании БФФО в указанных растворителях вследствие невысокой полярности последних взаимодействие полимер — растворитель, по-видимому, является недостаточным для разрушения прочных внутримолекулярных связей, и макромолекулы существуют в растворе в виде компактных сфер, размеры которых меньше гауссовых клубков. Это предположение подтверждается литературными данными для линейных *n*-трет-бутилфенол- и крезолформальдегидных олигомеров, также характеризующихся слабой зависимостью $[\eta] = f(\bar{M}_w)$ [5, 8].

Недостаток экспериментальных данных не позволяет нам окончательно сделать вывод о разветвленности макромолекул БФФО. На возможность ветвления исследованных БФФО указывают относительно низкие значения второго вириального коэффициента A_2 для узких фракций этих олигомеров [9]. Кроме того, как следует из рисунка и табл. 2, для олигомера 1 зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w выражена несколько слабее, чем для олигомера 2, содержащего меньше бензоксазольных фрагментов. Что касается полидисперсности исследованных олигомеров, то она не зависит от содержания бензоксазольных фрагментов в полимерной цепи и характеризуется $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5$. Столь узкое ММР не противоречит предположению о разветвленности БФФО и связано, на наш взгляд, со спецификой протекания реакции поликонденсации в растворе: гомогенная в начале синтеза, реакционная система после достижения полимером некоторой критической молекулярной массы расслаивается, образуя две фазы — нижнюю, содержащую наиболее высокомолекулярную часть олигомера, нерасторимую в реакционной системе, и верхнюю, содержащую низкомолеку-

лярные продукты реакции и непрореагировавшие исходные мономеры. Другими словами, при синтезе БФФО реализуется случай двухфазной поликонденсации, в ходе которой формируется узкое ММР, характеризующееся коэффициентом полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 2,0$ [10].

Очевидно, закономерности двухфазной поликонденсации имеют общий характер и определяют невысокие значения коэффициента полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,2 - 2,4$ фенолформальдегидных олигомеров как новолачного [5, 8, 11, 12], так и резольного [13, 14] типа.

Метод препаративного фракционирования позволяет изучить степень неоднородности сополимера по составу. Как видно из табл. 1, содержание азота и гидроксильных групп и соответственно соотношение бензоксазолсодержащих и фенолформальдегидных фрагментов $m:n$ во фракциях в пределах точности определения постоянно, т. е. не зависит от величины молекулярной массы фракций. В среднем это соотношение составляет 1,22 : 1 для БФФО-1 и 0,41 : 1 для БФФО-2 и хорошо согласуется с таким для нефракционированных образцов, приведенным в табл. 2.

Итак, синтез БФФО при общем эквимольном соотношении фенольных компонентов и формальдегида позволяет получить растворимые олигомеры с $\bar{M}_w = 1,3 \cdot 10^4$ (БФФО-2) и выше, в то время как \bar{M}_w традиционных фенолформальдегидных новолачных олигомеров, как правило, не превышает $2 \cdot 10^3$ [5, 8]. Однородность состава и строения полимерной цепи независимо от молекулярной массы олигомеров однозначно свидетельствует о статистическом характере распределения бензоксазолсодержащих и фенолформальдегидных фрагментов и, таким образом, о целесообразности дальнейшей модификации БФФО с целью получения на их основе новых олигомеров с улучшенными свойствами, например эпоксидных, акрилатных и т. п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Holde K. E., Baldwin R. L. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 6. P. 734.
2. Archibald W. Y. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
3. Сорокин М. Ф., Лялюшко Р. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М., 1971. С. 206.
4. Mencer H. J. // Polymer Engng and Sci. 1988. V. 28. № 8. P. 497.
5. Tobiason F. L., Chandler C., Schwarz F. E. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 3. P. 321.
6. Drum M. F., Leblanc I. R. The Reactions of Formaldehyd with Phenols, Melamin, Anilin and Urea. Ch. 5/Ed. by Solomon D. H. N. Y., 1972. P. 245.
7. Силинг М. И., Урман Я. Г., Адорова И. В., Алексеева С. Г., Матюхина О. С., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 309
8. Tobiason F. L., Chandler C., Schwarz F. E. // J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1970. V. 11. № 2. P. 1101.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 341.
10. Коршак В. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травников А. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 763.
11. Hagen E., Schroder E. // Plaste und Kautschuk. 1969. B. 16. № 5. S. 335.
12. Siling M. F., Kovner V. Ya., Vyrsky Yu. P., Alkaeva O. F. // J. Chromatogr. 1974. V. 101. № 1. P. 33.
13. Королев С. В., Кучанов С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 30. № 11. С. 2387.
14. Вахтина И. А., Широкова Г. В., Емелина Ч. М., Тараканов О. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2090.

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

Поступила в редакцию
28.02.91

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР