

УДК 541.64:547.563.13

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОМЕРНЫХ КРЕЗОЛОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НОВОЛАЧНОГО ТИПА

© 2004 г. В. К. Шитиков\*, С. А. Корнеенко\*, Л. Н. Мачуленко\*, А. И. Нечаев\*, С. Н. Салазкин\*, П. В. Петровский\*, Л. И. Комарова\*, О. Ф. Полищук\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Открытое акционерное общество "Карболит"  
142603 Орехово-Зуево Московской обл., ул. Дзержинского, 34

Поступила в редакцию 13.05.2004 г.  
Принята в печать 06.07.2004 г.

Конденсацией изомерных крезолов с формальдегидом в водно-щелочном растворе при 0–25°C получены 2,4-ди(гидроксиметил)-*o*-крезол, 2,6-ди(гидроксиметил)-*n*-крезол и 2,4,6-три(гидроксиметил)-*m*-крезол. При нагревании до 180°C на воздухе дигидроксиметильные производные *o*- и *n*-крезола образуют растворимые в ТГФ олигомеры, а тригидроксиметильное производное *m*-крезола в тех же условиях дает твердый, неплавкий, нерастворимый полимер. Также синтезированы, выделены и исследованы гидроксиметильные производные равномольной смеси *m*- и *n*-крезола и тройной смеси *o*-, *m*- и *n*-крезола, взятых в соотношении 25 : 50 : 25 соответственно. Полученные продукты были испытаны в качестве отвердителей фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа. Определены некоторые физико-механические характеристики отверждаемых полимеров.

Крезолоформальдегидные полимеры получают поликонденсацией трикрезола (смеси *o*-, *m*- и *n*-крезола) с формальдегидом без выделения промежуточных гидроксиметильных производных крезолов [1]. Конечные продукты при этом имеют непостоянный состав и содержат свободный крезол.

В связи с этим актуальным является синтез гидроксиметильных производных индивидуальных изомерных крезолов и их смесей, а также изучение влияния строения и количественного содержания компонентов в смесях на свойства образующихся на основе указанных смесей олигомеров и полимеров, что и явилось предметом исследования в настоящей работе.

Дигидроксиметильные производные *o*- и *n*-крезола синтезируют реакцией соответствующего крезола с формальдегидом в водно-щелочном растворе при комнатной температуре [2]. Известны [3] также неудачные попытки получить в таких же условиях тригидроксиметильное произ-

водное *m*-крезола. Поэтому на первом этапе исследования особое внимание мы уделили получению индивидуальных гидроксиметильных производных крезолов различного строения.

Дигидроксиметильные производные *o*- и *n*-крезола синтезировали по стандартной методике [2] конденсацией соответствующего крезола с формальдегидом при соотношении 1 : 2 в водно-щелочном растворе при комнатной температуре. В результате получены 2,4-ди(гидроксиметил)-*o*-крезол (*o*-ДГК) и 2,6-ди(гидроксиметил)-*n*-крезол (*n*-ДГК) с выходом не менее 70% и  $T_{пл} = 88\text{--}89°C$  для *o*-ДГК (по лит. данным [2]  $T_{пл} = 89\text{--}90°C$ ) и 128–129°C для *n*-ДГК (по лит. данным [2]  $T_{пл} = 130\text{--}131°C$ ). При этом следует отметить, что полученный по известной методике *o*-ДГК был нами впервые полностью охарактеризован и на основании полученных характеристик подтверждено его строение.

Некоторые характеристики синтезированных дигидроксиметильных производных *o*- и *n*-крезола представлены в табл. 1. Соответствие найден-

E-mail: light@ineos.ac.ru (Корнеенко Светлана Александровна).

**Таблица 1.** Некоторые характеристики синтезированных гидроксиметильных производных крезолов различного строения

Обозначение	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °C	Элементный анализ, %		Содержание гидроксиметильных групп, %	$M_n$ (ГПХ)	$R_f^*$
			C	H			
<i>o</i> -ДГК	95.2	88–89	64.52 64.28	7.00 7.11	36.3 36.9	—	18.0
ТГДФМ	67.3	152–153	65.63 65.61	6.93 6.90	39.7 35.6	400 348	—
ТГК	30.8	136–137	60.40 60.62	7.20 7.11	44.9 46.9	200 198	6.5
<i>n</i> -ДГК	76.7	128–129	64.53 64.28	7.28 7.11	37.1 36.9	—	22.0

Примечание. В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

\* Найдено методом хроматографии на пластинках "Silufol UV-254", растворитель – ацетон, элюент ацетон : гексан (1 : 1).

ных и расчетных показателей свидетельствует о чистоте полученных веществ.

С целью получения тригидроксиметильного производного *m*-крезола (**ТГК**) конденсацию *m*-крезола с формальдегидом в водно-щелочном растворе первоначально проводили при комнатной температуре по аналогии с синтезом дигидроксиметильных производных *o*- и *n*-крезола. Полученную натриевую соль 2,4,6-тригидроксиметил-*m*-крезола высаживали в изопропиловый спирт, отфильтровывали, смешивали с ацетоном, а затем обрабатывали ацетоновым раствором уксусной кислоты до слабокислой реакции (pH 6). В результате был выделен желтый порошок с  $T_{\text{пл}} = 152\text{--}153^\circ\text{C}$ , растворимый в полярных органических растворителях. По данным элементного анализа, продукт содержит 65.63% углерода и 6.93% водорода (расчетные значения для ТГК соответственно 60.62 и 7.11%); по данным функционального анализа, содержание гидроксиметильных групп 39.7 (рассчитано для ТГК 46.9%), ММ, определенная методом ГПХ, равна 400 (расчетное значение для ТГК 198). Как видно из приведенных сравнительных показателей, найденные данные элементного и функционального анализа заметно ниже, а ММ в 2 раза выше расчетных значений для ТГК. При этом, как следует из табл. 1, полученные значения близки расчетным для димера (2,2',6,6'-тетрагидроксидифенилмета-

на (**ТГДФМ**)), который может образовываться в результате взаимодействия в кислой среде гидроксиметильных групп в *пара*-положении, как показано в работе [3].

В дальнейшем для получения 2,4,6-тригидроксиметил-*m*-крезола нами была разработана методика, согласно которой с целью предотвращения процесса димеризации конденсацию *m*-крезола с формальдегидом осуществляли при температурах не выше 5°C, а выделение его тригидроксиметильного производного проводили при pH 7.0–7.5. В этих условиях с выходом 30.8% был получен белый порошок, растворимый в полярных органических растворителях, с  $T_{\text{пл}} = 136\text{--}137^\circ\text{C}$  и  $M = 200$  ( $M_{\text{расчет}} = 198$ ). Некоторые характеристики продукта представлены в табл. 1. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в этих условиях нам удалось получить не описанный ранее в литературе 2,4,6-тригидроксиметил-*m*-крезол.

Для подтверждения строения индивидуальных гидроксиметильных производных изомерных крезолов были сняты спектры ИК и ЯМР<sup>1</sup>Н.

На рис. 1 представлены ИК-спектры синтезированных гидроксиметильных производных. Как видно, в соответствии с литературными данными [4], в ИК-спектре *n*-ДГК имеется интенсивная полоса в области 867  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная С–Н-деформационными колебаниями 1,2,4,6-тетразаме-

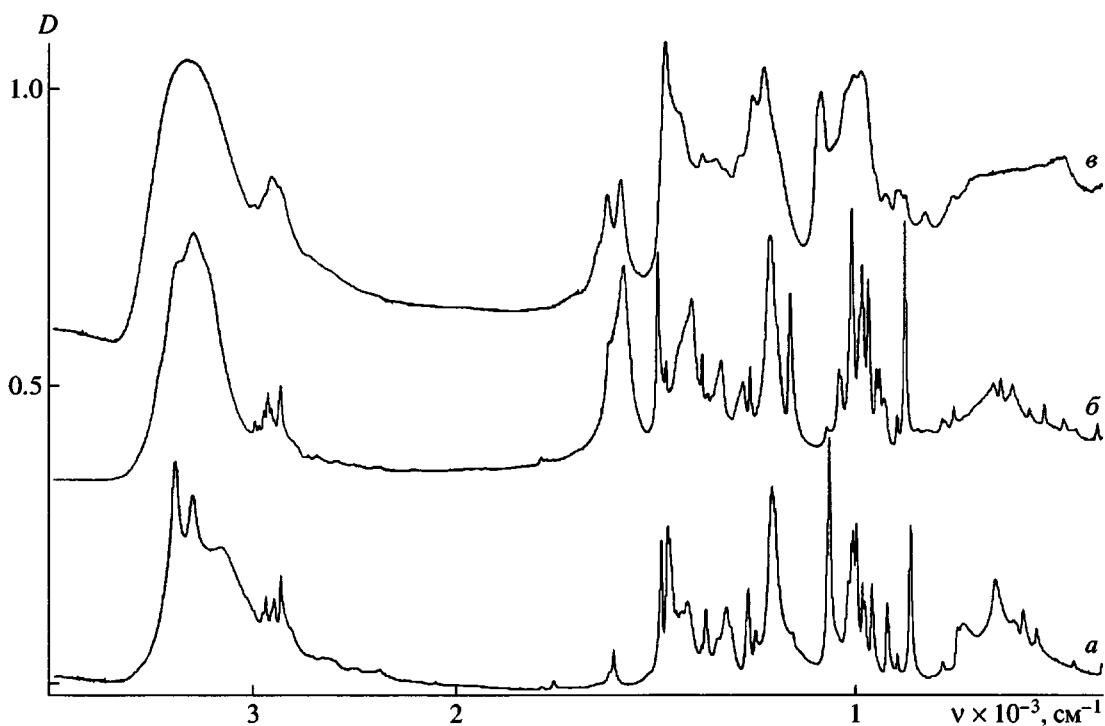


Рис. 1. ИК-спектры *n*-ДГК (а), *o*-ДГК (б) и ТГК (в).

щенных ароматических соединений. Для тетразамещенного *o*-ДГК эти колебания проявляются при  $880\text{ cm}^{-1}$ . В ИК-спектре пентазамещенного ТГК наблюдается менее интенсивное поглощение в области  $890\text{ cm}^{-1}$ . Наличие гидроксиметильных групп в синтезированных веществах подтверждается присутствием в их ИК-спектрах полос около  $1070$  и  $3300$ – $3400\text{ cm}^{-1}$  (две полосы), относящихся к валентным колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{O})$  и  $\nu(\text{OH})$  группы  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Для *n*-ДГК (на рис. 1 спектр а) эти колебания проявляются при  $1063\text{ cm}^{-1}$  (интенсивная полоса) и  $3312$ – $3395\text{ cm}^{-1}$  (две четкие полосы), что соответствует литературным данным [4]. ИК-спектры *o*-ДГК и ТГК (рис. 1, спектры б, в) соответствуют предполагаемому строению. Как и для *n*-ДГК, имеет место очень сильное поглощение в области валентных колебаний группы  $\text{OH}$ , поглощение средней интенсивности в области валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ . Наблюдаются также поглощение в области валентных колебаний  $\nu(\text{C}-\text{O})$  фенольного фрагмента ( $1200$ – $1250\text{ cm}^{-1}$ ) и группа полос  $\nu(\text{C}-\text{O})$  гидроксиметильных фрагментов ( $1000$ – $1100\text{ cm}^{-1}$ ).

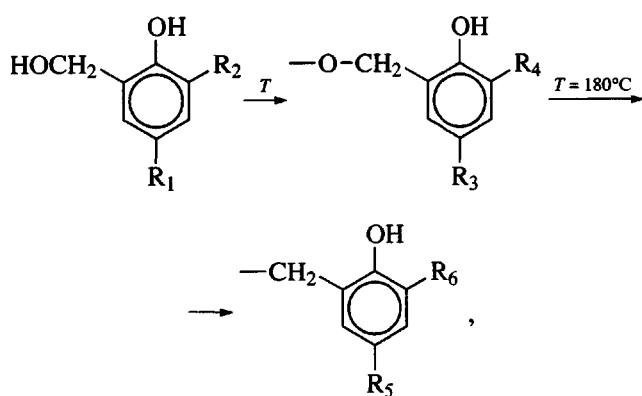
В спектрах ЯМР<sup>1</sup>Н сигналы протонов группы  $\text{CH}_2\text{OH}$ , протона в *мета*-положении фенильного

ядра и группы  $\text{CH}_3$  проявляются соответственно в областях  $4$ – $5$ ,  $6.9$ – $7.5$  и  $2.17$ – $2.64$  м.д. Количество протонов в группах  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3$  и в *мета*-положении фенильного ядра, определенное на основании отношения их интегральных интенсивностей, полностью подтверждает строение полученных гидроксиметильных производных.

Поликонденсацию гидроксиметильных производных изомерных крезолов осуществляли в расплаве на воздухе при  $180^\circ\text{C}$ . При этом наблюдали выделение легколетучих продуктов, содержащих воду и формальдегид. Нагревание проводили до прекращения их выделения. Было обнаружено, что расплав 2,6-ди(гидроксиметил)-*n*-крезола переходил в течение 3 мин прогревания в растворимый в ТГФ порошок  $M_w = 949$ . Согласно литературным данным, в этом случае возможно образование циклических продуктов [5, 6].

4,6-Ди(гидроксиметил)-*o*-крезол после нагревания в течение 7 мин представлял собой смоловобразный олигомер, растворимый в ТГФ; молекулярная масса олигомера ( $M_w$ ) составляла 3900.

Поликонденсация дигидроксиметильных производных *o*- и *n*-крезола, видимо, протекает по схеме



где  $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{R}_4 = -\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{R}_6 = -\text{CH}_2-$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_6 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{R}_3 = -\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{R}_5 = -\text{CH}_2-$ .

В отличие от дигидроксиметильных производных *o*- и *n*-крезола, 2,4,6-(тригидроксиметил)-*m*-крезол при отверждении в расплаве на воздухе при  $180^\circ\text{C}$  в течение 25 с образует твердый, неплавкий, не растворимый в обычных органических растворителях полимер, содержащий в узлах сетки группы  $-\text{CH}_2-$  или  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ .

Так как в промышленности крезолоформальдегидные полимеры синтезируют главным образом не из индивидуальных изомеров, а из их двойных и тройных смесей, представляло интерес получить не описанные ранее гидроксиметильные производные на основе смесей крезолов, применяемых в промышленности: смеси *m*- и *n*-крезола, взятых в равных количествах, и тройной смеси *o*-, *m*- и *n*-крезола, взятых в соотношении 25 : 50 : 25 соответственно. Изомерный состав используемых смесей контролировали с помощью метода ГЖХ. Для получения гидроксиметильных производных на основе этих смесей применяли метод, разработанный нами для синтеза тригидроксиметильного производного *m*-крезола, т.е. конденсацию осуществляли при температурах не выше  $5^\circ\text{C}$ , а выделение конечного продукта вели в нейтральной среде. В процессе конденсации взятых смесей крезолов и формальдегида были полу-

чины с выходом не менее 46% твердые белые продукты с высоким содержанием гидроксиметильных групп (табл. 2).

При прогревании гидроксиметильных производных двойной и тройной смесей изомерных крезолов в расплаве на воздухе при  $180^\circ\text{C}$  в течение 1 ч образуются твердые, неплавкие, не растворимые в обычных органических растворителях продукты.

При использовании разработанной нами методики удалось также синтезировать гидроксиметильные производные на основе промышленного трикрезола. Продукт получен с выходом 64% и высоким содержанием гидроксиметильных групп (45.2%). При отверждении на воздухе при  $180^\circ\text{C}$  в течение 1 ч он образует неплавкий, не растворимый в обычных органических растворителях сшивый полимер.

Поскольку в качестве отвердителя фенолформальдегидных новолаков ранее применяли *n*-ДГК [7, 8], нами для отверждения фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа были испытаны синтезированные гидроксиметильные производные изомерных крезолов и их смесей (искусственных и промышленной). Результаты опытов приведены в табл. 3. Как видно, для отверждения олигомеров было взято от 10 до 36% индивидуальных гидроксиметильных производных и их смесей. Из табл. 3 следует, что скорость отверждения и степень его завершенности для различных композиций зависят и от природы отвердителя, и от его концентрации в композиции. Время отверждения композиций изменялось от 2 до 12 мин, содержание экстрагируемых веществ в полученных образцах составило 0.1–29.7%.

Физико-механические характеристики исследуемых образцов были примерно на уровне свойств образцов фенольного новолака, отверженного 10% уротропина (ГМТА), что свидетельствует о возможности их применения в качестве

Таблица 2. Некоторые характеристики синтезированных гидроксиметильных производных двойной и тройной смесей изомерных крезолов

Отвердитель	Выход, %	$T_{\text{размягч.}}, ^\circ\text{C}$	Элементный анализ, %		Содержание гидроксиметильных групп, %
			C	H	
<i>n</i> -ДГК + ТГК (50 : 50)	46.5	96–100	63.77	7.01	41.1
<i>o</i> -ДГК + <i>n</i> -ДГК + ТГК (25 : 25 : 50)	60.3	105–112	62.49	6.71	47.9

Таблица 3. Условия отверждения и свойства отверженных композиций на основе фенольного новолака марки СФ-010 и гидроксиметильных производных крезолов различного строения и их смесей

Отвердитель	Количество отвердителя от массы новолака, %	Время отверждения композиций при 180°C, мин	Содержание низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне при кипении (3 ч), %	Удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа
<i>o</i> -ДГК	36	8	2.5	1.3	39.9
<i>n</i> -ДГК	36	6	2.2	1.8	56.1
ТГК	26	6	7.4	0.9	20.8
	10	12	18.4	0.4	10.0
<i>n</i> -ДГК + ТГК (50 : 50)	36	10	0.1	1.5	45.2
<i>n</i> -ДГК + <i>o</i> -ДГК + ТГК (25 : 25 : 50)	36	3	0.4	1.3	34.0
	18	2	9.0	0.8	22.5
	10	3.5	29.7	0.2	10.2
<i>n</i> -ДГК + <i>o</i> -ДГК + ТГК (промышленная смесь)	36	3	0.1	1.5	33.0
ГМТА	10	5.5	2.0	1.7	37.1

отвердителей новолачных смол фенолформальдегидного типа. При этом одновременно, на наш взгляд, могут быть решены некоторые задачи, связанные с получением полимеров, практически не содержащих свободного фенола, что важно для экологии.

В результате проведенных исследований разработана методика поликонденсации формальдегида с изомерными крезолами, с помощью которой удалось впервые выделить тригидроксиметильное производное *m*-крезола, а также гидроксиметильные производные некоторых смесей изомерных крезолов, в том числе промышленной (трикрезола).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

~2,4-Ди(гидроксиметил)-*o*-крезол (*o*-ДГК) и 2,6-ди(гидроксиметил)-*n*-крезол (*n*-ДГК) получали по стандартной методике путем конденсации соответствующего крезола с формальдегидом при соотношении 1 : 2 в водно-щелочном растворе при комнатной температуре [2].

Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н (400.13 МГц, ацетон – d<sub>6</sub>). *o*-ДГК: 2.20, с. 3Н, CH<sub>3</sub>; 4.71, с. 4Н, CH<sub>2</sub>; 5.81, у.с. 2Н, OH; 6.91, с. 2Н, CH. *n*-ДГК: 2.64, с. 3Н, CH<sub>3</sub>; 4.37, т. 1Н, OH, (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Гц); 4.93, д. 2Н, CH<sub>2</sub>, (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Гц), CH<sub>2</sub>OH; 5.27, д. 2Н, CH<sub>2</sub>, (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> =

= 4.4 Гц); 5.44, т. 1Н, OH, (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Гц), CH<sub>2</sub>OH; 7.38, с. 1Н, CH; 8.68, с. 1Н, OH.

2,4,6-Три(гидроксиметил)-*m*-крезол получали по усовершенствованной методике [3]: конденсацию *m*-крезола с формальдегидом проводили в водно-щелочном растворе при соотношении исходных компонентов 1.0 : 3.6 и температуре не выше 5°C; выделение тригидроксиметильного производного *m*-крезола осуществляли в нейтральной среде при добавлении к феноляту рассчитанного количества разбавленной соляной кислоты.

Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н (400.13 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>): 2.25, с. 3Н, CH<sub>3</sub>; 3.79, т. 1Н, OH (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Гц); 4.53, д. 2Н, CH<sub>2</sub> (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Гц), CH<sub>2</sub>OH; 4.48, у.с. 1Н, OH; 4.70, с. 2Н, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH; 4.48, у.с. 1Н, OH; 4.86, с. 2Н, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH; 7.10, с. 1Н, CH; 8.85, у.с. 1Н, OH.

Для снятия ИК-спектров готовили таблетки с КВг. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Nicolet Magna-780”. Обработку спектров проводили с использованием входящих в обеспечение прибора программ на ЭВМ IBM-PS.

Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” на частоте 400.13 МГц.

ММ определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе фирмы “Bruker” с использованием

ПС в качестве стандарта и ТГФ в качестве растворителя.

Для исследования свойств отверженных композиций на основе фенольного новолака марки СФ-010 и гидроксиметильных производных крезолов прессовали таблетки  $10 \times 4 \times 15$  мм при  $180^{\circ}\text{C}$ , продолжительность прессования 1 ч,  $p = 10$  МПа. Физико-механические характеристики отверженных полимеров измеряли на приборе "Динстарт" по стандартным методикам.

Содержание растворимых в ацетоне низкомолекулярных веществ определяли методом экстракции, кипячением в течение 3 ч в аппарате Сокслета.

Авторы благодарят В.М. Меньшова за исследование молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров.

Настоящая работа выполнена совместно с кафедрой пластмасс Российской химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Авторы приносят благодарность В.В. Кирееву за по-

мощь при выполнении работы и обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология пластических масс / Под ред. Коршака В.В. М.: Химия, 1985.
2. *Granger F.R.* // Ind. Eng Chem. 1932. V. 24. № 4. P. 442.
3. *Martin R.W.* // Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 8. P. 3952.
4. *Richards R.E., Thompson H.W.* // Chem. Soc. 1947. P. 1260.
5. *Perrin R., Lamartine R.* // Makromol. Chem., Symp. 1987. V. 107. № 9. P. 67.
6. *Dhawan B., Chen S., Gutsche C.D.* // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 5. S. 921.
7. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Чижкова Н.В., Кудрявцева Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1043.
8. Злочевский Г.Д., Сергеев В.А., Шитиков В.К. // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1977. Т. 10. № 4. С. 4.

## Formation and Properties of Hydroxymethyl Derivatives of Isomeric Cresols and Their Use as Hardeners of Novolac-Type Phenol-Formaldehyde Oligomers

V. K. Shitikov\*, S. A. Korneenko\*, L. N. Machulenko\*, A. I. Nechaev\*,  
S. N. Salazkin\*, P. V. Petrovskii\*, L. I. Komarova\*, and O. F. Polishchuk\*\*

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

\*\*Karbopol Joint-Stock Company,  
ul. Dzerzhinskogo 34, Orekhovo-Zuevo, Moscow oblast, 142603 Russia

**Abstract**—2,4-Di(hydroxymethyl)-*o*-cresol, 2,6-di(hydroxymethyl)-*p*-cresol, and 2,4,6-tri(hydroxymethyl)-*m*-cresol were obtained by condensation of isomeric cresols with formaldehyde in an aqueous alkali solution at 0–25°C. Upon heating in air to 180°C, the dihydroxymethyl *o*- and *p*-cresol derivatives form oligomers soluble in THF. Under the same conditions, the trihydroxymethyl derivative of *m*-cresol give a solid, nonmelting, insoluble polymer. Hydroxymethyl derivatives synthesized from an equimolar mixture of *m*- and *p*-cresols and a ternary mixture of *o*-, *m*-, and *p*-cresols taken in the 25 : 50 : 25 ratio, respectively, were also isolated and investigated. The products obtained were tested as hardeners for novolac-type phenol-formaldehyde oligomers. Some of the mechanical properties of cured polymers were determined.