

Синтез и свойства аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новولاков

Synthesys and properties of allyl ethers of phenolphthalein-containing novolacs

Л.Н. МАЧУЛЕНКО, С.А. ДОНЕЦКАЯ, З.С. КЛЕМЕНКОВА, М.И. БУЗИН

L.N. MACHULENKO, S.A. DONETSKAYA, Z.S. KLEMENKOVA, M.I. BUZIN

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

machul@ineos.ac.ru

В настоящей статье представлены результаты исследований по получению аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новولاков, отверждаемых без выделения низкомолекулярных веществ, и сшитых сополимеров на их основе.

The paper presents the results of investigations on the production of allyl ethers of phenolphthalein-containing novolacs, curable without release of low molecular weight substances, and cross-linked copolymers based on them.

Ключевые слова: фенолфталеинсодержащие новولاки, аллилирование, отверждение, сшитые структуры.

Keywords: phenolphthalein-containing novolacs, allilation, curing, cross-linked structures.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-17-18

В последние годы получили развитие исследования в области синтеза сополимеров на основе фенолфталеинсодержащих новولاков, которые имеют достаточно высокие прочностные и термические показатели, а также способны проявлять электроактивные свойства подобно отвержденным аналогичным резолам, что делает их перспективными в качестве полимерных связующих для композиционных материалов теплозащитного и конструкционного назначения [1, 2].

Однако получение их традиционным способом с использованием уротропина в качестве отвердителя сопровождается выделением легколетучих токсичных низкомолекулярных веществ (формальдегида, аммиака и других), что ухудшает экологические условия производства, а также является причиной нежелательной повышенной пористости композиционных материалов на их основе. В связи с этим возникает необходимость решения данных проблем.

Задача настоящих исследований – получение модифицированных фенолфталеинсодержащих сополимеров новولاчного типа, содержащих в своем составе группы с двойными связями (аллильные группы), которые способны при термическом отверждении (без отвердителя) вступать в реакции полиприсоединения без выделения низкомолекулярных веществ.

При получении аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новولاков в качестве исходных олигомеров новولاчного типа выбраны известные фенолфталеинсодержащие новولاки на основе смесей фенолфталеина (ФФ) и фенола [1, 2], а в качестве модифицирующего агента (источника функциональных групп с двойными связями) использован аллилбромид.

Исходные фенолфталеинсодержащие сополимерные новولاки получены по известной методике [1, 2] при взаимодействии смесей ФФ и фенола (при их весовых соотношениях от 2:98 до 40:60) с формальдегидом (при мольном соотношении фенолов и формальдегида 1:0.7) при температуре 90–100°C в кислой среде. Их свойства приведены в таблице 1.

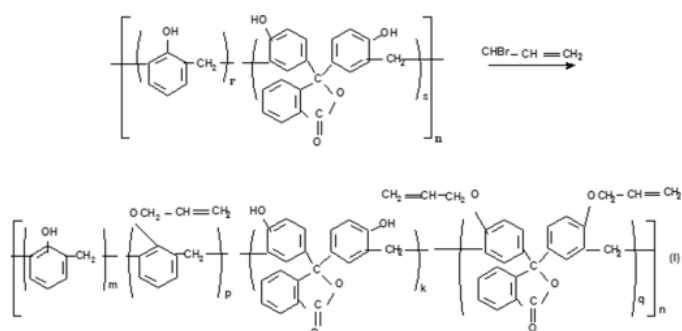
Процесс аллилирования синтезированных новولاков проводили по методике, описанной в [3–6]. Реакция с бромистым аллилом осуществлялась в растворе ацетона при кипении смеси при избытке аллилбромида в присутствии углекислого калия по схеме.

Таблица 1. Характеристики исходных фенолфталеинсодержащих новولاков.

| № новولاка | Содержание ФФ, % | Выход, % | T _{разм.} , °C | Время отверждения* | M _w ** | Элементный состав, % | |
|------------|------------------|----------|-------------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----|
| | | | | | | С | Н |
| 1 | 2 | 85,9 | 75–79 | 1 мин 50 сек | 2020 | 76,7 | 5,6 |
| 2 | 20 | 84,2 | 95–100 | 1 мин 55 сек | – | 76,1 | 5,4 |
| 3 | 40 | 83,5 | 123–125 | 2 мин 05 сек | 2060 | 76,5 | 5,4 |

* Отвердитель – фенольный резол СФ-3021 (весовое соотношение отвердителя и новولاка 1:1)

** M_w – Молекулярная масса (определена методом гель-проникающей хроматографии).



В результате получены с выходом 80–84% аллиловые эфиры фенолфталеинсодержащих сополимеров новولاчного типа, представляющие собой плавкие растворимые в органических растворителях продукты. Их свойства представлены в таблице 2. Номер исходного новولاка в таблице 2 соответствует его нумерации в таблице 1.

Представленные в таблице данные степени аллилирования (46,6–55,1%) определены методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры представлены на рис. 1.

При сопоставлении ИК-спектров аллилового эфира и исходного новولاка (спектры 1 и 2 на рис. 1 соответственно) наблюдается увеличение частоты валентных колебаний ОН фенольных групп с 3377 до 3391 см⁻¹, уменьшение оптической плотности и появление полос, характерных для аллильной группы 3077, 3009, 996, 925 и 1648 см⁻¹, относящихся соответственно к СН- валентным колебаниям, внеплоскостным деформационным колебаниям СН и СН₂–, а также к валентным колебаниям С=С– в группе (СН=СН₂), что соответствует литературным данным [3, 6].

Степень аллилирования определена по изменению оптической плотности полосы валентных колебаний ОН групп (3377 см⁻¹) относительно полосы валентных колебаний СН₂-групп (2910 см⁻¹), как это показано в работе [6] на примере аллилового эфира фенольного новولاка.

При нагревании полученных аллиловых эфиров новولاков при температуре 200°C в течение 3 часов без отвердителя наблюдается образование неплавкого нерастворимого в органических растворителях сшитого продукта.

Таблица 2. Свойства аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новолаков.

| Исходный новолак, № | Аллиловый эфир новолака, № | Выход, % | $T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$ | Элементный состав, % | | Степень аллилирования, % |
|---------------------|----------------------------|----------|------------------------------------|----------------------|-----|--------------------------|
| | | | | С | Н | |
| 1 | 4 | 80,5 | 96–98 | 63,1 | 5,4 | 46,6 |
| 2 | 5 | 84,3 | 96–98 | 61,5 | 6,5 | 45,0 |
| 3 | 6 | 84,0 | 98–100 | 74,2 | 5,7 | 55,1 |

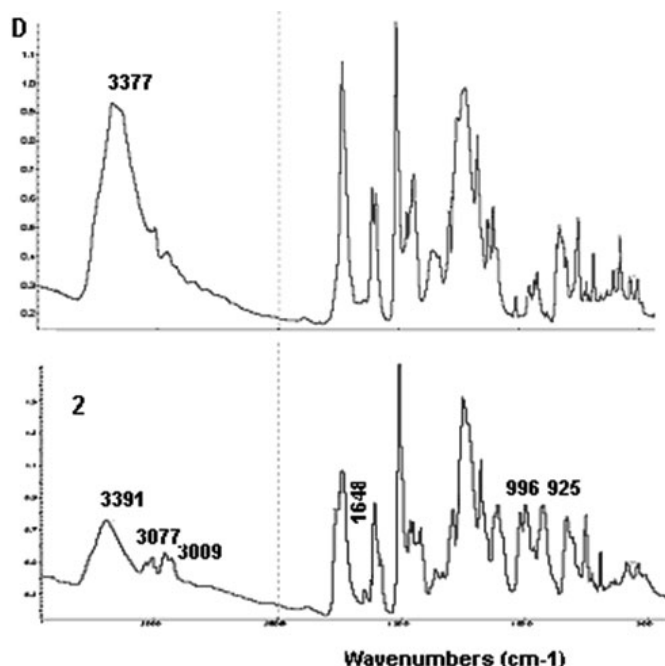


Рис. 1. ИК-спектры фенолфталеинсодержащего сополимерного новолака 3 (спектр 1) и аллилового эфира фенолфталеинсодержащего новолака 6 (спектр 2).

Как показано в работе [6], отверждение осуществляется по механизму полиприсоединения за счет взаимодействия аллильных групп с активными атомами водорода ароматических ядер в о- и п-положениях к гидроксильным группам и не сопровождается выделением токсичных низкомолекулярных веществ.

Сшитые сополимеры на основе аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих сополимеров имеют высокую степень сшивки (содержание низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне составляет 0,1–0,2%) и обладают высокой термостойкостью, которая определена методом динамического термогравиметрического анализа по температурам T_1 и T_2 , при которых образцы сшитых сополимеров теряют 10 и 20% массы при прогреве до 900°C, а также по коксовому остатку.

В таблице 3 приведены показатели термостойкости отвержденных аллиловых эфиров сополимерных фенолфталеинсодержащих новолаков. Номер аллилового эфира новолака в таблице 3 соответствует его номеру в таблице 2. В последней строке таблицы приведены для сравнения литературные данные для аналога (исходных фенолфталеинсодержащих сополимеров новолачного типа на основе смесей фенола и ФФ [1, 2]).

Таблица 3. Термические характеристики отвержденных аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новолаков.

| Исходный аллиловый эфир новолака, № | Сшитый сополимер, № | $T_1, ^\circ\text{C}$ | $T_2, ^\circ\text{C}$ | Коксовый остаток, % |
|-------------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 4 | 7 | 400 | 430 | 50 |
| 5 | 8 | 410 | 470 | 45 |
| 6 | 9 | 420 | 460 | 48 |
| Аналог | | 340–420 | 440–470 | 56–58 |

Как видно из приведенных данных, полученные сшитые сополимеры имеют термические показатели T_1 и T_2 на уровне аналога. По коксовому числу они хотя и уступают показателям аналога, однако являются достаточно высокими и достигают 50%.

Таким образом, получены аллиловые эфиры фенолфталеинсодержащих сополимеров новолачного типа, способные отверждаться без выделения низкомолекулярных веществ с образованием сшитых сополимеров с высокими показателями термостойкости.

Экспериментальная часть

Получение аллилового эфира фенолфталеинсодержащего новолака на основе фенолфталеина и фенола при весовом соотношении 2:98 (аллиловый эфир 4 из табл. 2).

К раствору 8,5 г (0,08 моль) новолака на основе фенолфталеина и фенола при их весовом соотношении 2:98 в 15 мл ацетона добавляют 6,6 г углекислого калия. Реакционную массу нагревают до кипения и при перемешивании постепенно добавляют 8,3 мл (11,6 г – 0,09 моль) аллилбромид. После добавления всего количества аллилбромида реакционную массу нагревают при температуре кипения в течение 6 часов. Выход – 80,5%. $T_{\text{разм.}}$ – 96–98°C. Новолак растворим в хлороформе, хлористом метиле, толуоле. Содержание элементов, %: С – 80,3; Н – 6,0.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе DERIVATOGRAPH-C, MOM, Венгрия, при скорости нагревания 5°C/мин на воздухе на образцах массой ~20 мг.

Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции в аппарате Сокслетта в течение 2 ч [7].

Литература

1. Пат. 2442797 РФ, МПК C08G / Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. - № 2010124886; заявл. 18.06.2010; опубл. 20.02.2012 (Бюл. № 5).
2. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2013, № 9, С.18–21.
3. Л.Н.Мачуленко, С.А.Донецкая, З.С.Клеменкова, М.И.Бужин, Н.И.Швец, О.Б.Застрогина // Пласт. массы, 2016, № 9–10, С.18–21.
4. Сорокин М.Ф., Сокол И.Н. // Лакокрасочные материалы и продукты, 1966, №3, С. 3–6.
5. Мороз С.А., Горбачев С.Г., Чекина О.В.// Пласт. массы, 1987, № 8, С. 34–35.
6. Ташходжаева М.А., Сергеев В.А., Коршак В., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 1967, № 1, С.19–21.
7. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С., Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, М.: Госхимиздат, 1963, С. 111.