

А. Я. МАРКИНА

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НЕНАСЫЩЕННОГО СЛОЖНОГО ЭФИРА НОВОЛАЧНОЙ СМОЛЫ И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Имеющийся экспериментальный материал по модификации свойств целлюлозы [1—4], поливинилового спирта [5], полиамидных смол [6], крахмала [7], осуществляющейся за счет введения в их молекулы ненасыщенных групп, показывает, насколько широки возможности получения новых типов полимеров при подобных превращениях. Полученные винилированные производные обладают весьма интересными свойствами.

Вопрос о модификации фенольных смол введением в их молекулу ненасыщенных групп в литературе освещен весьма слабо. Краткие сведения, относящиеся к этерификации фенольных смол ненасыщенными кислотами растительных масел и получению метакриловых и акриловых эфиров полифенолов, содержатся в патентной литературе.

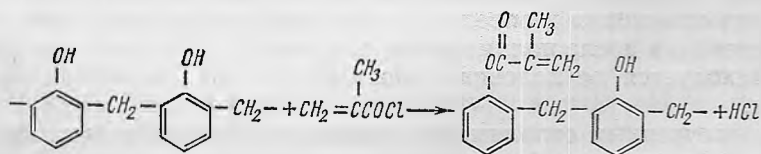
Представляет интерес получение модифицированной новолачной смолы, содержащей двойные связи, благодаря чему она должна приобрести способность отверждаться при нагревании по радикальному механизму без добавок веществ, способствующих отверждению.

Исследование реакции полимеризации модифицированного новолака и сополимеризации его с виниловыми мономерами представляет интерес не только с практической точки зрения, так как эти реакции должны привести к получению полимеров, способных к самоотверждению, но и с теоретической, поскольку совместная полимеризация с участием олигомерных соединений имеет свою специфику и мало изучена.

Таким образом, целью настоящей работы явилось получение модифицированного новолака и исследование реакционной способности двойных связей метакрильных групп, введенных в новолачную смолу, в реакциях полимеризации и сополимеризации модифицированного новолака с виниловыми мономерами, а также изучение некоторых свойств модифицированного новолака и его сополимеров, в частности термомеханических свойств и термодеструкции.

Анализ литературных данных показал, что наиболее удобным методом модификации новолачной смолы является реакция этерификации ее галоидангидридом ненасыщенной кислоты. Поэтому для синтеза модифицированного новолака на основе новолачной смолы 113 была избрана указанная реакция.

Схема реакции следующая:



Методика этерификации была определена в результате подбора соотношений реагирующих компонентов, растворителя и условий реакции [8].

Выход модифицированной новолачной смолы составлял 75—80% по отношению к взятому для реакции новолаку.

О том, что имеет место модификация новолака, свидетельствуют следующие факты:

1) в ИК-спектрах этэкстрагированного этанолом (растворитель для новолачной смолы) продукта этерификации появляются новые полосы поглощения: 1735 см^{-1} и 1630 см^{-1} , характерные соответственно для связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ алифатической;

2) химический анализ указывает на уменьшение содержания гидроксильных групп в модифицированном новолаке (5,8—6,4%) по сравнению с новолаком 113 (13,4%).

Полученный продукт, основные характеристики которого даны в табл. 1, представляет собой ненасыщенный сложный эфир новолачной смолы и метакриловой кислоты, содержащий 50—59% эфирных групп.

Таблица 1

Количественная характеристика этерификации новолачной смолы

Образец	Содержание метакрилатного остатка в мод. новолаке, моль, %	Гидроксильные группы, %	Непрореагировавшие гидроксильные группы, %	Протерифицированные гидроксильные группы, %	Протерифицированные гидроксильные группы, найденные по ИК-спектрам полимеров, %
Исходный новолак	—	13,4	—	—	—
Модифицир. новолак, опыт 1	34	не опред.	не опред.	не опред.	51,5
Модифицир. новолак, опыт 2	35	6,8	50,7	49,3	54
Модифицир. новолак, опыт 3	37,5	6,4	47,5	52,5	56,4
Модифицир. новолак, опыт 4	37	5,8	43,4	56,6	58,8
Модифицир. новолак, опыт 5	37	6,2	46,3	53,7	56,4

Двойные связи метакрильных групп, фиксированных на молекулах новолачной смолы, оказались реакционноспособными в реакциях полимеризации и сополимеризации с виниловыми мономерами (стирол и акрилонитрил) в растворе в присутствии инициаторов [8].

При полимеризации модифицированного новолака изменяется его ненасыщенность, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы 1630 см^{-1} в ИК-спектре продукта полимеризации модифицированного новолака по сравнению с ее интенсивностью в спектре модифицированного новолака.

В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1735 см^{-1} (валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$), так как содержание групп $\text{C}=\text{O}$ остается постоянным в реакционной смеси в ходе полимеризации.

ИК-спектроскопия и определение бромных чисел модифицированного новолака до и после полимеризации показали, что при гомополимеризации расходуется до половины двойных связей модифицированного новолака.

Для полученных сополимеров сложного эфира новолака со стиролом и акрилонитрилом были определены бромные числа, найдены со-

ставы сополимеров методом ИК-спектроскопии и рассчитаны константы совместной полимеризации [9—10].

Следует отметить, что полимеризация и сополимеризация данной системы (олигомер+виниловый мономер) отличаются от обычной полимеризации в растворе. Основной причиной затруднений при полимеризации подобных модифицированному новолаку систем является малая вероятность контактов реагирующих центров из-за стерических препятствий. И если при обычной виниловой полимеризации каждое столкновение молекул может привести к полимеризации, то в данном случае при полимеризации олигомера, представляющего собой длинные молекулы с расположенными на них двойными связями, положение двойных связей фиксировано в пространстве, так что только соседние молекулы могут реагировать друг с другом.

При полимеризации и сополимеризации в растворе были получены растворимые полимеры и сополимеры, содержащие непрореагировавшие вследствие блокировки двойные связи, о чем свидетельствуют результаты химического анализа. Поэтому при определении реакционной способности двойных связей метакрильных групп в реакциях совместной полимеризации со стиролом и акрилонитрилом мы вводили поправку на непрореагировавшие двойные связи модифицированного новолака. Вычисленные по приближенному уравнению составов А. Д. Абкина и С. С. Медведева [15] константы сополимеризации имели следующие значения: $r_1=7,6$ (стирол), $r_2=0$ (модифицированный новолак), $r_1=4,1$ (акрилонитрил), $r_2=0$ (модифицированный новолак).

Сравнение полученных нами констант сополимеризации и приведенных в литературе значений констант сополимеризации метилметакрилата со стиролом и акрилонитрилом $r_1=0,46$ (метилметакрилат) и $r_2=0,52$ (стирол), $r_1=0,18$ (акрилонитрил) и $r_2=1,35$ (метилметакрилат) свидетельствуют о значительном снижении активности двойной связи метакрильной группы модифицированного новолака в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами, что связано, по-видимому, со стерическими препятствиями.

Результаты опытов по сополимеризации и отдельной полимеризации в присутствии инициаторов позволили предположить, что двойные связи модифицированного новолака достаточно реакционноспособны и могут взаимодействовать друг с другом при термической полимеризации.

Для исследования протекания таких реакций нами был выбран термомеханический метод, который с успехом использовался для выяснения механизма отверждения терморезистивных материалов, так как протекающие в этих системах химические реакции резко влияют на значение температур стеклования и текучести, а также на величину деформируемости полимера, что четко видно на термомеханической кривой [11].

Известно, что исходная новолачная смола термoplastична, т. е. она не отверждается ни при длительном хранении, ни при нагревании до температуры 200—250°C без добавок отвердителя (гексаметилентетрамина).

Проведенные термомеханические исследования эфира новолака (рис. 1) и его сополимеров показывают, что при нагревании эфир новолака и сополимеры независимо от их состава переходят в вязкотекучее состояние и наблюдается резкий рост деформируемости.

Однако дальнейшее повышение температуры в ходе снятия термомеханической кривой приводит к столь же резкому уменьшению деформируемости, что указывает на отверждение смолы при нагревании.

Следовательно, в области температур 130—230° идет термическая полимеризация ненасыщенного сложного эфира новолака и его сополимеров со стиролом и акрилонитрилом, в результате которой образует-

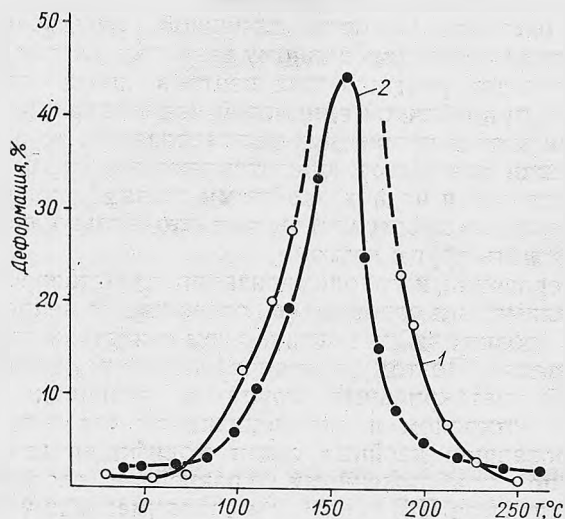


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов модифицированного новолака:

1 — до полимеризации; 2 — после полимеризации

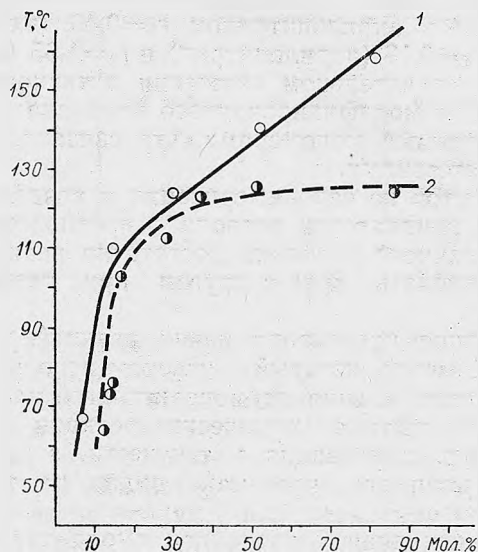


Рис. 2. Зависимость температуры текучести от состава сополимера:

1 — для сополимеров модифицированного новолака с акрилонитрилом; 2 — для сополимеров модифицированного новолака со стиролом

ся нерастворимый трехмерный полимер. Повторное снятие термомеханических кривых на уже испытанных образцах и данные экстракции (содержание экстрагируемых веществ составило 0,2—2,8%) свидетельствуют о том, что полученные полимеры практически полностью переходят при нагревании до 230° в неплавкие сетчатые структуры [8].

Анализ термомеханических кривых сополимеров модифицированного новолака со стиролом и акрилонитрилом показывает, что состав сополимера оказывает влияние на температуру его текучести (рис. 2).

Кривая зависимости температуры текучести от состава для сополимеров эфира новолака со стиролом характеризуется резким подъемом при содержании стирола в сополимере 16 моль. % и мало изменяющимися значениями температуры текучести при содержании стирола в сополимере 16—89 %.

Тот факт, что небольшие количества полистирола оказывают значительное влияние на температуру текучести сополимеров, так же, как и значение константы $r_2=0$, говорит о том, что фактически имеет место прививка полистирола на модифицированный новоллак.

Привитые сополимеры характеризуются специфичностью свойств. В частности, в работах В. А. Каргина и соотр. [12] показано, что температура течения привитых сополимеров определяется температурой течения компонента с более высокой температурой текучести.

В нашем случае сополимер модифицированного новолака со стиролом представляет собой дифильный привитой сополимер с разной природой основной и боковых цепей, и поскольку стирол более высоко-текучий компонент, начиная с определенного содержания полистирола в сополимере, температура текучести последнего практически не зависит от его состава.

Для привитых сополимеров с акрилонитрилом после резкого возрастания температуры текучести (содержание акрилонитрила до 12,5 %) наблюдается практически линейное возрастание температуры текучести с увеличением содержания полиакрилонитрила в сополимере.

Отсутствие «насыщения» температуры течения сополимеров может быть объяснено пластифицирующим действием новолачной компоненты на полиакрилонитрил.

Аналогичное явление пластификации наблюдал З. А. Роговин с соотр. [13] в результате прививки термопластичных высокомолекулярных соединений (полиметилметакрилата) к жесткоцепным полимерам (эфиры целлюлозы), температура стеклования которых находится выше температуры разложения.

Способность переходить в трехмерную структуру при нагревании влияет на термостойкость ненасыщенного сложного эфира новолачной смолы и его сополимеров.

Термостойкость полученных полимеров была исследована в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в области температур 50—500°C. Термогравиметрические кривые для образцов эфира новолака и его сополимеров характеризуются наличием плато, т. е. отсутствием термодеструкции в области температур 230—330°C. Это свидетельствует о том, что образовавшаяся при нагревании полимеров до 230° трехмерная сетка начинает разрушаться только при температуре выше 330°C (рис. 3).

Таким образом, исследование термодеструкции модифицированной новолачной смолы и ее сополимеров со стиролом и акрилонитрилом показало, что при повышении температуры в полимерах происходят химические изменения, которые приводят к их некоторой стабилизации. Очевидно, такой «самостабилизацией» и объясняется отсутствие термодеструкции в области температур 230—330°.

Повышение содержания акрилонитрила в сополимере приводит к повышению его термостойкости, что может быть объяснено, очевидно, протеканием реакций внутримолекулярной циклизации полиакрилонитрила, приводящей к получению полимеров с системой сопряженных связей, определяющей более высокую термостойкость полимеров [14].

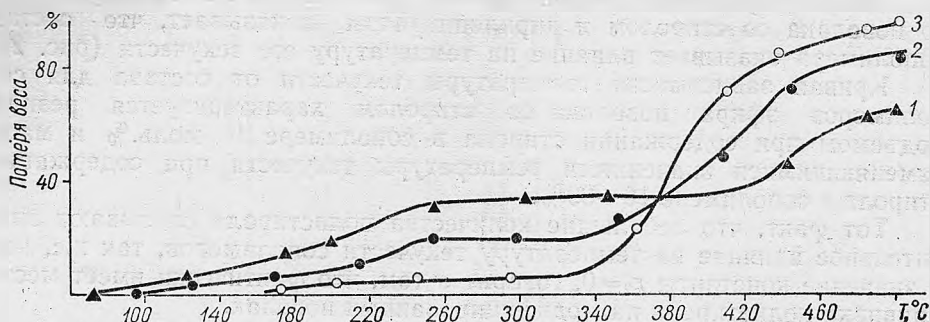


Рис. 3. Кривые зависимости потери веса образцов от температуры для сополимеров модифицированного новолака со стиролом:

1 — 10,5 моль. % стирола; 2 — 54 моль. % стирола; 3 — 89 моль. % стирола

Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения модифицированной фенолоформальдегидной смолы, представляющей собой ненасыщенный сложный эфир новолака, отверждающейся по радикальному механизму.

2. Термомеханическим методом и методом экстракции установлено, что модифицированный новолак, а также продукты полимеризации и сополимеризации модифицированной новолачной смолы со стиролом и акрилонитрилом способны при нагревании до температуры 230°C полностью переходить в неплавкое нерастворимое состояние, указывающее на образование полимера сетчатой структуры.

3. Исследование термодеструкции модифицированного новолака и его сополимеров со стиролом и акрилонитрилом при нагревании до температуры 500°C показало, что образующаяся при нагревании до температуры 230°C трехмерная сетка препятствует дальнейшей деструкции полимеров до 330°C.

Обнаружено, что в ряду модифицированный новолак — сополимеры модифицированного новолака со стиролом — сополимеры модифицированного новолака с акрилонитрилом наибольшей термостойкостью обладают сополимеры модифицированного новолака с акрилонитрилом.

Литература

- [1] А. А. Берлин, Т. А. Макарова. ЖОХ, 21, 7, 1267 (1951). [2] В. Dorset. Textile manufacturer, 1, 34 (1957). [3] С. L. Gordon. J. Appl. Pol. Sci. 5, 734 (1961). [4] G. L. Gordon. J. Pol. Sci. Part A, 2, 2657 (1964). [5] Цзен Хань Мин, Г. С. Колесников. Высокомолекулярные соединения, 2, 1010 (1960). [6] Г. И. Баерас, Г. Н. Бондарев, Л. Д. Челпанова, И. С. Охрименко. Высокомолекулярные соединения, 6, 1821, (1964). [7] Е. Н. Zmmorgut, Н. Mors. Makromolchem, 18—19, 322 (1956). [8] Ю. С. Липатов, А. Я. Цыбулько, Т. Э. Липатова. Высокомолекулярные соединения, 6, 1954 (1964) [9] А. Я. Цыбулько, Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов, Высокомолекулярные соединения, 7, 1626 (1965). [10] А. Я. Цыбулька, Ю. С. Липатау, Т. Э. Липатова. Вестн АН БССР, сер. хім., 4, 75 (1965). [11] Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 4, 389 (1961). [12] В. А. Каргин, В. Н. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Кокорева. Высокомолекулярные соединения, 1, 114 (1959). [13] Р. М. Лившиц, А. А. Фролов, П. В. Козлов, З. А. Роговин. Высокомолекулярные соединения, 6, 572 (1964). [14] Волокна из сшитетических полимеров. М, 1957, 441. [15] А. Д. Абкин, С. С. Медведев. ЖФХ, 21, 1263 (1947).