

СИНТЕЗ ФЕНОЛ-ФУРФУРОЛЬНЫХ СООЛИГОМЕРОВ

М.Р.Байрамов, М.М.Гаджиев, Г.М.Мехтиева, Р.Б.Мамедов, С.Г.Алиева, М.А.Джавадов

Бакинский государственный университет

Реакциями двойной поликонденсации 4-изопропенилфенола и фурфурола и тройной сополиконденсации их с крезолом синтезированы ненасыщенные фенол-фурфурольные соолигомеры. Выявлены оптимальные условия проведения реакции и отверждения полученных соолигомеров. Показано, что синтезированные ненасыщенные соолигомеры фенол-формальдегидного типа легко отверждаются без выделения летучих веществ. Структура синтезированных соолигомеров подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Фенол-формальдегидные смолы являются крупнотоннажным сырьем, используемым в производстве электроизоляционных пластиков, лаков, красок, пресспорошков и др.[1]. В составах композиционных и лакокрасочных материалов они обычно подвергаются превращениям, которые сопровождаются реакциями, связанными с их дальнейшей поликонденсацией, через имеющиеся в их структурах метилольные группы или с участием специально вводимых в систему отвердителей. При отверждении фенол-формальдегидных смол, как правило, выделяются заметные количества летучих продуктов, которые отрицательно влияют на монолитность полученных материалов, ухудшая их физико-механические свойства.

В связи с этим особое внимание в последние годы уделяется разработке ненасыщенных соолигомеров фенол-формальдегидного типа, лишенных вышеуказанных недостатков.

В литературе немалое место уделено получению новолачных фенол-фурфурольных соолигомеров. Поэтому теоретический и практический интерес представляет исследование ненасыщенных фенол-фурфурольных олигомеров, которое способствует получению на их

основе термореактивных материалов нового поколения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью синтеза ненасыщенных соолигомеров фенол-формальдегидного типа нами были осуществлены реакции двойной конденсации 4-изопропенилфенола (4-ИФ) с фурфуролом и тройной конденсации 4-ИФ с фурфуролом и п-крезолом. Реакции проводились при температуре 100-115⁰С, в течение 2,5-3 час в присутствии каталитических количеств NaOH (0,5%) и Ba(OH)₂ (0,5%).

По завершении реакций водный слой отделяли, а остаток в горячем виде переносили в фарфоровую чашку, где его промывали 2-3 раза водой и в течение 5 час сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 90-95⁰С и остаточном давлении 5-10 мм рт.ст.. Выход продуктов конденсации составляет 90-95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что реакция конденсации 4-ИФ с фурфуролом протекает без участия кратной связи подобно фенол-альдегидной конденсации. В таблице приводятся условия тройной поликонденсации и выходы целевых тройных соолигомеров.

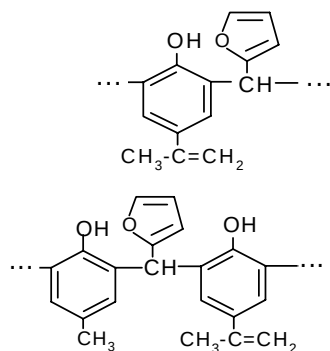
Таблица. Тройная поликонденсация 4-ИФ, п-крезола с фурфуролом

Соотношение 4-ИФ:п-крезол:фурфурол, мол	Условия сополиконденсации		Выход целевого соолигомера, %
	Температура реакции, ⁰ С	Продолжительность, час	
1 : 1 : 1	100-105	5	91.3
1 : 1 : 2	—"	5	90.0
1 : 1 : 2,5	—"	6	93.2
1 : 1 : 3	105-110	7	93.6
0,25 : 0,75 : 1	—"	6	92.5
0,75 : 0,25 : 1	—"	7	94.7
1 : 1 : 1,5	110	6	93.4
1 : 1 : 2	115	6	95.0

Как видно из представленных в таблице данных, существенное влияние на процесс оказывает соотношение взятых реагентов и температура реакции. Изменяя соотношение количества взятого 4-ИФ к п-крезолу и фурфуролу, можно регулировать состав полученных соединений. Во всех случаях выходы целевых тройных соолигомеров составляют более 90% (при продолжительности 5-7 час). Максимальный выход соолигомеров, содержащих в своих звеньях реакционноспособные группы, достигается при проведении реакции поликонденсации при температуре 115°C, соотношении 4-ИФ : п-крезол : фурфурол = 1:1:2 (мол) и продолжительности 6 час. Выход соолигомеров при этом составляет 95%.

Наличие в структурах полученных соолигомеров реакционноспособных кратных связей и гидроксильных групп позволяет использовать их в качестве связующего и пленкообразующего материалов.

Основываясь на ранее проведенные работы [2] по тройной сополиконденсации фенола, формальдегида и 4-ИФ и установленные структуры конечных соединений в случае проведения тройной конденсации п-крезола, фурфурола и 4-ИФ, можно полагать, что в синтезированных соолигомерах имеются следующие фрагменты:



Следует отметить, что установить порядок чередования звеньев не представляется возможным. Однако, исходя из результатов по высоким выходам конечных соолигомеров (90-95%), можно судить о достаточно высокой реакционной способности всех трех взятых компонентов в реакции их поликонденсации в присутствии щелочного катализатора (0,5%).

Было установлено, что применение этого катализатора в количестве 1%, т.е. при двукратном увеличении, практически не приводит к существенному увеличению выходов целе-

вых тройных соолигомеров (максимальный выход не превышает 97%).

Ниже приводятся основные физико-механические показатели полученных ненасыщенных соолигомеров:

молекулярная масса (криоскопический метод) 500-530;

температура каплепадения 95-105°C

вязкость 50%-ного раствора (в ацетоне), 21-23 сП;

время желатинизации при 180-190°C 110-115 сек

Все синтезированные соолигомеры хорошо растворяются в кетонах, эфирах и пиридине.

Структуры синтезированных соолигомеров были подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах всех исследованных образцов были обнаружены характерные полосы поглощения: в области 750-850 см⁻¹ имеются неплоскостные деформационные колебания ароматических СН-связей, характерные для различных типов замещенного ароматического кольца. Полоса поглощения в области 890 см⁻¹ подтверждает наличие в структуре соолигомера R₁R₂C=CH₂ – группы, где R₁ – арильная, а R₂ – метильная группа; валентные колебания С-О-группы обнаруживаются при 1230 см⁻¹, при 1370 см⁻¹ обнаруживаются колебания ОН-фенильного кольца, при 1460 см⁻¹ – деформационные колебания СН-связей, при 1480, 1510, 1608 см⁻¹ – плоскостные колебания бензольного кольца и, наконец, при 3200-3600 см⁻¹ обнаруживаются валентные колебания ОН-связей.

ЯМР-спектры снимались на спектрометре «Bruker-300».

В ¹H-спектре обнаружены следующие сигналы, (δ, м.д.): 7,41 (О-CH=C), 5,32 (CH=CH-); 2,08 (CH₃-C=CH₂); 4,66 и 4,73 (CH₃-C=CH₂), 7,16 и 6,82 (Ar); 8,42 (ОН).

В ¹³C-спектре (δ, м.д.): 20, 02; 38,25; 88,89; 137,95; 141,48; 125,98; 129,88; 156,05.

С целью выявления условий отверждения были проведены работы по изучению влияния температуры и времени на течение процесса структурирования.

Отверждение проводили при повышенной температуре (180-200°C). В отвержденных продуктах определяли содержание «сшитой» и растворимой частей.

При термическом отверждении (соотношение взятых реагентов 1:1 мас) в течение 10 час образуются монолитные прозрачные

твердые массы, содержащие всего 4-5% растворимой и 95-96% сшитой частей и устойчивые до температуры 340°C.

В целях уменьшения частоты сетки, следовательно и хрупкости, а также модификации свойства отвержденного продукта нами было изучено отверждение синтезированных соолигомеров различными мономерами, таких как акрилонитрил, малеиновый ангидрид и стирол.

Таким образом, проведенные нами исследования показывают перспективность получения разработанным способом промежуточных термореактивных соолигомеров, могущих найти применение при создании высококачественных полимерных материалов. Благодаря небольшой вязкости и высокой пластичности

этих соолигомеров, наполнитель пропитывается ими значительно лучше, чем фенолформальдегидными соолигомерами. Прессованные изделия из них имеют более однотонную и глубокую черную окраску.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mucha H., Wie Page B., Фенольные смолы – современный материал для широкого промышленного применения, Werkst, Ferting, 2005. №5. С.26. // РЖХ. 2006. 0617-19Т.80
2. Маггеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Изд-во БГУ. 2002. 246с.
3. Маггеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мамедов И.Г. // Азерб. хим.журн. 2006. №4.
4. Байрамова Г.М. Автореферат дисс. на соискание к.х.н., Баку. БГУ. 2005. 20с.

FENOL-FURFUROL SOOLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ

M.R.Bayramov, M.M.Hacıyev, G.M.Mehdiyeva, R.B.Məmmədov, S.Q.Əliyeva, M.Ə.Cavadov

4-İzopropenilfenolun furfural və eləcə də p-krezolla ikili və üçlü kondensləşmə reaksiyaları aparılaraq fenol-formaldehid tipli doymamış oliqomerlər sintez edilmişdir.

Polikondensləşmə reaksiyasının optimal şəraiti tapılmış və alınmış oliqomerlərin tikilməsi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, tikilmə prosesi uçucu maddələr ayrılmadan gedərək monolit quruluş əmələ gətirir. Sintez edilmiş sooligomerlərin quruluşu İQ- və NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə təsdiq edilmişdir.

SYNTHESIS OF PHENOL-PHURPHUROL POLYMERS

M.R.Bayramov, M.M.Hajiyev, G.M.Mekhtiyeva, R.B.Mammadov, S.Q.Aliyeva, M.A.Javadov

By the reaction of double and treble polycondensation of 4-izopropenylphenol, p-cresol and formic aldehyde were synthesized with non-saturated phenol-phurphurol polymers. Optimum conditions for realization of reaction and solidification of obtained polymers were identified.

It was shown that synthesized non-saturated polymers of phenolformaldehyde type are solidified without allocation of volatiles and formation of monolithic frames.

The frame of synthesized polymers was affirmed by IR- and NMR-spectroscopy data.