

MICHAŁ KĘDZIERSKI^{*)}, ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK^{**)}Fosforylowane żywice fenolowe^{***)}

PHOSPHORYLATED PHENOLIC RESINS

Summary — Phosphorylated phenol—formaldehyde (PP) resins were synthesized by melt polycondensation of monophenyl phosphate and formaldehyde (added as trioxane). The structure and the degree of polycondensation of the PP resins were examined by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy and by FAB mass spectrometry. Upon esterification, the reactivity of the phenolic ring fell, a fact interpreted in terms of the correlation between the reactivity of phenols toward formaldehyde and the ¹³C NMR spectral data. The ionic conductivity of aqueous solutions of PP resins was measured and the resistance to hydrolysis (followed by ³¹P NMR) of soluble non-crosslinked PP resins (degree of polycondensation (DP), 3—7) was examined. The PP resins became crosslinked with formaldehyde at room temperature in the presence of sulfuric acid. Curing conditions were found to affect the crosslinking density (expressed by equilibrium swelling ratio); the total ion-exchange capacities of the crosslinked products were 8.6—8.96 meq/g (Table 2).

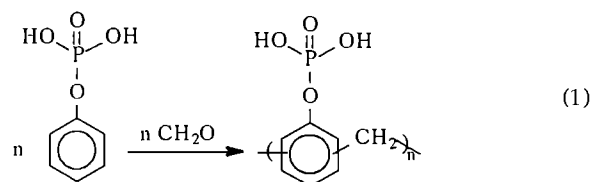
Key words: monophenyl phosphate, polycondensation with formaldehyde, reactivity, phosphorylated phenolic resins, resistance to hydrolysis, crosslinking, ion-exchange capacity.

Estry kwasu fosforowego znajdują szerokie zastosowanie jako dodatki do polimerów, w tym jako plastyfikatory i opóźniacze palenia [1]. Najczęściej wykorzystuje się w tych celach obojętne triestry. Produkty częściowej estryfikacji kwasu fosforowego — mono- i diestry — są natomiast interesujące ze względu na ich właściwości kwasowe (pK₁ ok. 1 w odniesieniu do monoestrów arylowych [2]), silniejsze niż w przypadku samego kwasu fosforowego; związki te stosuje się jako katalizatory [3, 4] i inhibitory korozji [5—7]. Dzięki reaktywności ugrupowania P(O)OH mogą być one też użyte do modyfikacji żywic epoksydowych lub poliesterowych w celu zmniejszenia ich palności [8, 9].

Istnieje niewiele danych literaturowych na temat wykorzystania aromatycznych mono- i diestrów kwasu fosforowego jako monomerów zdolnych do polireakcji w wyniku podstawienia elektrofilowego w pierścieniu aromatycznym [10]. Tego typu reakcja z dwufunkcyjnymi związkami elektrofilowymi, np. z formaldehydem, może prowadzić do oligomerów i polimerów zawierających podstawniki kwasowe typu P(O)OH. Makrocząsteczki o takiej budowie, otrzymywane najczęściej w reakcji fosforylowania polimerów zawierających

grupy hydroksylowe, są przedmiotem zainteresowania ponieważ wykazują one zdolność do selektywnej sorpcji niektórych kationów metali [11, 12]. Podejmuje się też próby zastosowania oligomerycznych kwaśnych estrów fosforowych w polimerowych elektrolitach protonoprzewodzących [13, 14].

Celem naszej pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu było przeprowadzenie syntezy fosforylowanych żywic fenolowych (żywic FF) w reakcji monoestru fenylowego kwasu fosforowego z formaldehydem [równanie (1)] i zbadanie ich właściwości z punktu widzenia możliwości wykorzystania żywic FF w elektrolitach protonoprzewodzących.



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Fenol (99%, POCh) i tlenochlorek fosforu (99%, Merck) używano bez dodatkowego oczyszczania. Toluenu odwadniano nad sodem i destylowano. Trioksan (cy-

^{*)} Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

^{**)} Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

^{***)} Tematyka artykułu została przedstawiona na Zjeździe Naukowym PTChem i SITPChem w Łodzi, 10—15 września 2000 r.

kliczny trimer formaldehydu) oczyszczano na drodze destylacji.

Synteza monoestru fenylowego kwasu fosforowego (MFKF)

Syntezę prowadzono metodą opisaną w [15]. Roztwór fenolu (86,5 g, 0,92 mola) w 400 ml toluenu stopniowo dodano do wrzącego tlenochlorku fosforu (110 ml, 1,18 mola) zawierającego 1,25 g bezwodnego chloru glinowego. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze wrzenia jeszcze przez 3 h, następnie destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Dichlorofosforan fenylu (90,9 g) uzyskano jako frakcję o temperaturze wrzenia 84—88°C/0,4 kPa; dodano go do 500 ml zimnej wody i mieszano do całkowitego rozтворzenia produktu. Odparowanie wodnego roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem daje w wyniku surowy monoester fenylowy kwasu fosforowego (74,2 g, 46,3% wydajności). Produkt krystalizowano z chloroformu, uzyskując białe płatki o temp. topn. 95—98°C.

Widmo ¹H-NMR (acetone-d₆, ppm): 7,1—7,2 [3H, (*o*, *p*) ArH], 7,3—7,4 [2H, (*m*) ArH], 10—13 [2 H, P(O)-OH]; widmo ³¹P-NMR (D₂O, ppm): 3,7. Oznaczona potencjometrycznie liczba kwasowa 647,4 (teoret. 644,8).

Synteza fosforylowanej żywicy fenolowej (żywicy FF) z trioksanu i MFKF

Żywice otrzymywano w wyniku reakcji stopionego MFKF z trioksanem (użytym jako źródło formaldehydu) prowadzoną w temp. 120—125°C w ciągu 60 minut. Powstawały ciemno zabarwione lepkie żywice rozpuszczalne w wodzie i metanolu, nierozpuszczalne w acetonie.

Widmo ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): 3,4—4,2 (CH₂), 6,6—7,4 (ArH), 9—9,5 [P(O)(OH)₂]; widmo ³¹P-NMR (D₂O, ppm): -4,5— -5 (ArOPO₃H₂), 0,2 (wolny H₃PO₄).

Tabela 1 zawiera dane dotyczące niektórych otrzymanych przez nas żywic FF.

T a b e l a 1. Przykłady fosforylowanych żywic fenolowych
T a b l e 1. Examples of phosphorylated phenolic resins

Lp. (nieusieciana żywica FF)	Stosunek moli żywic MFKF: formaldehyd	Zawartość wolnego kwasu fosforowego % mas.	Stopień polikondensacji (obliczony na podstawie widm H-NMR)
1	0,8:1	13,2	3,2
2	0,9:1	9,6	3,9
3	1:1	10,5	6,8

Sieciovanie fosforylowanej żywicy fenolowej

a) 1,88 g żywicy FF rozpuszczono w 4 ml 95-proc. kwasu siarkowego i, mieszając, dodano porcjami 0,28 g trioksanu. Uzyskaną mieszaninę pozostawiono na 48 h, następnie odfiltrowano nierozpuszczalny produkt,

przemyto go kilkakrotnie rozcierając z wodą dejonizowaną i suszono. Uzyskano 0,6 g utwardzonej żywicy (30% wydajności).

b) Żywicę FF otrzymano w reakcji MFKF (20 g, 115 mmoli) z trioksanem (2,8 g, 92 mmoli) prowadzonej w temp. 125°C przez 35 minut. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano wodny 37-proc. roztwór formaldehydu (13 ml, 171 mmoli) i pozostawiono na 18 h. Oddestylowano wodę, a żywiczną pozostałość ogrzewano jeszcze w ciągu 2 h w temp. 120°C w celu jej dalszego usieciowania i odwodnienia. Otrzymano w ten sposób nierozpuszczalny produkt, który oczyszczano jak w punkcie (a). Uzyskano 16 g utwardzonej żywicy (76% wydajności).

W celu dalszych badań żywice FF mielono na proszek o wymiarze ziaren < 430 μm.

Metody badań

Widma NMR rejestrowano za pomocą spektrometru „Varian INOVA 500 MHz”. Widma ¹H-NMR wykonano stosując DMSO-d₆ jako rozpuszczalnik i TMS jako wzorzec wewnętrzny. Widma ¹³C-NMR i ³¹P-NMR dotyczyły wodnych roztworów (z dodatkiem D₂O); stosowano kąt wychylenia 30° i czasy relaksacji, odpowiednio, 4—8 s oraz 25 s. Jako wzorce przesunięcia chemicznego użyto dioksanu (¹³C-NMR, δ = 66,5 ppm, wzorzec wewnętrzny) oraz 85-proc. kwasu fosforowego (³¹P-NMR, δ = 0 ppm, wzorzec zewnętrzny).

Widmo jonów ujemnych spektrometrii masowej FAB-MS (bombardowanie szybkimi atomami) uzyskano za pomocą spektrometru „Finnigan MAT 95” (jony Cs⁺, 13 keV, napięcie przyspieszające -4,8 kV), stosując glicerynę jako matrycę.

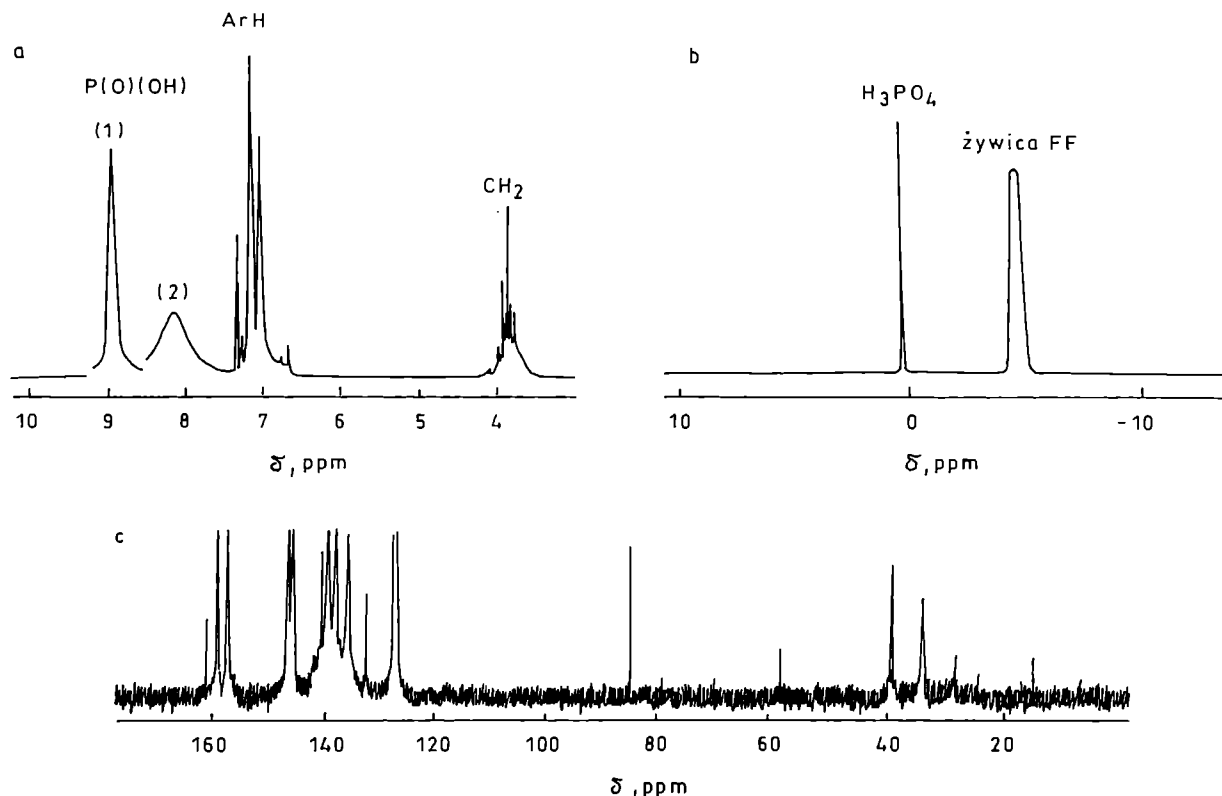
W analizie metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) posłużono się aparatem „Perkin-Elmer DSC-7” (szybkość grzania 20°C/min).

Analizę elementarną (oznaczanie fosforu) wykonano ogrzewając próbkę w mieszaninie kwasu nadchlorowego z kwasem azotowym i następnie miareczkując jony fosforanowe za pomocą azotanu lantanowego.

Przewodność jonową roztworów określano metodą spektroskopii impedancyjnej w układach z blokującymi elektrodami ze stali nierdzewnej (średnica elektrod 7,8 mm, grubość elektrolitu 1,6 mm) za pomocą analizatora częstotliwości „Solartron Schlumberger 1255” (w zakresie od 1 Hz do 1 MHz).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Syntezę fosforylowanych żywic fenolowych w wyniku polikondensacji monoestru fenylowego kwasu fosforowego z formaldehydem opisali Anthony i Pillai [15]. Jako źródło formaldehydu zastosowali oni heksametylenotetraaminę (HMTA). Podjęta przez nas próba powtórzenia tej syntezy doprowadziła do otrzymania produktów o małym ciężarze cząsteczkowym i znacz-



Rys. 1. Widma NMR fosforylowanej żywicy fenolowej: a) ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz); (1) — roztwór 12,8% mas.; (2) — roztwór 3,9% mas.; b) ^{31}P -NMR (D_2O , 200 MHz); c) ^{13}C -NMR (D_2O , 125 MHz)

Fig. 1. The NMR spectra of PP resins, viz., (a) ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz): (1) 12.8 wt % solution, (2) 3.9 wt % solution; (b) ^{31}P NMR (D_2O , 200 MHz); (c) ^{13}C NMR (D_2O , 125 MHz)

nej, zbliżonej do wyjściowej, zawartości azotu. Przyczyną tego zjawiska może być zdolność HMTA do tworzenia soli z mocnymi kwasami nieorganicznymi. Zna na jest z literatury m.in. sól HMTA z kwasem *o*-hydroksybenzenosulfonowym, która ogrzana powyżej temperatury topnienia rozkłada się z wydzielaniem formaldehydu, nie następuje przy tym jednak tworzenie się żywicy [16].

Podjęliśmy więc próbę zastąpienia heksametylenotetraaminy innym donorem formaldehydu — trioksanem, prowadząc jego reakcję z monoestrem fenylovym kwasu fosforowego w podobnych warunkach jak opisane w [15] (reakcja w fazie stopionej, w temperaturze o ok. 10–20°C przekraczającej temperaturę topnienia MFKF).

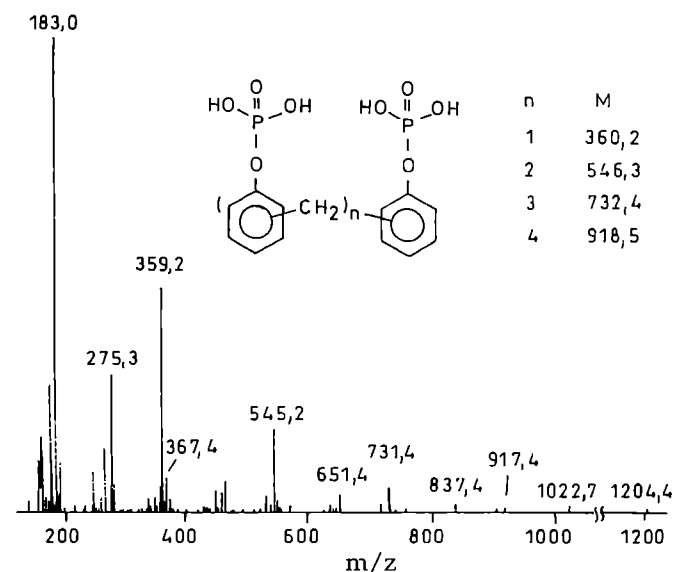
Stożenie polikondensacji (*DP*) uzyskanych w ten sposób żywic — oszacowany na podstawie widm ^1H -NMR (rys. 1a) — mieści się w zakresie od 3 do 7 w zależności od stosunku molowego substratów (por. tabela 1). Wartości *DP* obliczaliśmy ze stosunku intensywności sygnałów protonów aromatycznych (ArH) i protonów metylenowych (CH_2), korzystając z następujących równań:

$$\text{Ph} = [\text{ArOH}] = 1/5 \cdot ([\text{ArH}] + [\text{CH}_2]) \quad (2)$$

$$\text{DP} = 1/(1 - 0,5 [\text{CH}_2]/\text{Ph}) \quad (3)$$

Ta metoda oszacowania stopnia polikondensacji zakłada brak cyklicznych oligomerów i podlega ograni-

czeniom takim jak inne metody oparte na oznaczaniu grup końcowych, tzn. może być stosowana do żywic o względnie małych ciężarach cząsteczkowych. Wymaga też dobrania odpowiedniego stężenia roztworu, aby



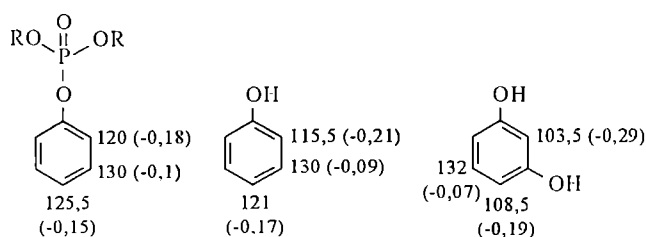
Rys. 2. Widmo FAB-MS fosforylowanej żywicy fenolowej (Lp. 1 w tabeli 1)

Fig. 2. The FAB-MS spectrum of a PP resin (see Table 1, No. 1)

uniknąć nakładania się sygnałów protonów kwasowych P(O)(OH) oraz protonów aromatycznych (rys. 1a). Przeprowadziliśmy także analizę żywicy FF o obliczonej wartości $DP = 3,2$ (Lp. 1 w tabeli 1) metodą spektrometrii masowej jonów wtórnych FAB-MS (rys. 2). Uzyskane widmo zawiera piki jonów molekularnych [M-H] — odpowiadających oligomerom o wartościach DP od 2 do 5. Drugi szereg pików, o mniejszej intensywności, można przypisać cząsteczkom żywicy, w których nastąpiła eliminacja jednej z grup estrowych (np. w wyniku hydrolizy). Także widmo ^{31}P -NMR żywicy FF (rys. 1b) wykazuje obecność (ok. 10% molowych) wolnego kwasu fosforowego w żywicy. W widmie ^{13}C -NMR żywicy FF o stopniu polikondensacji ok. 7 (rys. 1c, Lp. 3 w tabeli 1) występują sygnały odpowiadające mostkom metylenowym typu *orto-orto*, *orto-para* i *para-para* (w stosunku molowym 1:2,1:1,4).

Zastosowana przez nas metoda polikondensacji w fazie stopionej jest niezbyt dogodna ze względu na towarzyszące jej reakcje uboczne (szybkie ciemnienie żywicy) i częściową hydrolizę grup estrowych w tych warunkach. Z drugiej jednak strony, próby przeprowadzenia polikondensacji MFKF z formaldehydem w roztworze wodnym lub rozpuszczalniku organicznym zakończyły się niepowodzeniem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymywaliśmy krystaliczny nieprzereagowany MFKF.

Reaktywność pierścienia aromatycznego w stosunku do formaldehydu jest uzależniona od gęstości ładunku ujemnego na atomach węgla, która z kolei wykazuje korelację z położeniem sygnałów w widmach ^{13}C -NMR [17, 18]. Atomy węgla o zwiększonej gęstości elektronicznej dają sygnały ^{13}C -NMR w obszarze mniejszych wartości przesunięcia chemicznego δ . Rysunek 3 przedsta-



Rys. 3. Wpływ podstawników na położenie sygnałów ^{13}C -NMR i gęstość elektroniczną atomów węgla pierścienia fenolowego ($R = \text{H}$ lub C_6H_5)

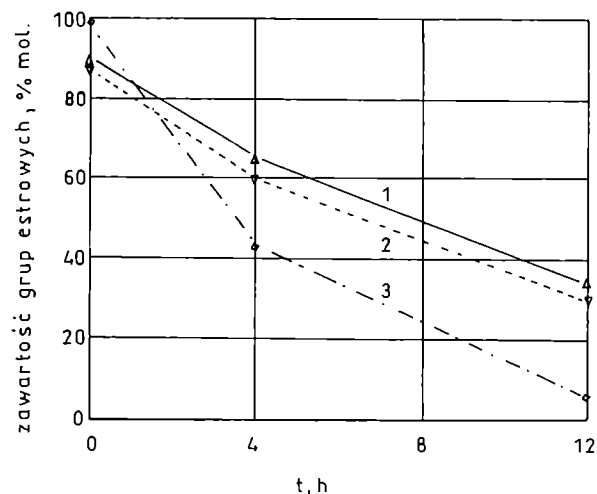
Fig. 3. Substituent effects on the positions of signals in ^{13}C NMR spectra and on the electron density of phenol ring's carbon atoms ($R = \text{H}$ or C_6H_5)

wia wartości δ odnoszące się do sygnałów ^{13}C -NMR atomów węgla w położeniach *orto*, *meta* i *para* w fenolu, estrach fenyloowych kwasu fosforowego (widmo w CDCl_3) i rezorcynie (widmo w D_2O) [9]. Dla porównania podajemy też (w nawiasach) wartości gęstości elektronicznej oszacowane półempiryczną metodą AM1

(przy użyciu programu „HyperChem 5.01”). Najmniejsze wartości δ i największa gęstość elektroniczna występują w przypadku rezorcyny, co znajduje odzwierciedlenie w jej zwiększonej w porównaniu z fenolem reaktywności w stosunku do formaldehydu. Przeciwnie, w przypadku estrów fenyloowych kwasu fosforowego, pozycje *orto* i *para* wykazują słabszy charakter nukleofilowy, co może w pewnym stopniu tłumaczyć ich zmniejszoną reaktywność.

W celu scharakteryzowania właściwości protonoprzewodzących żywic FF wyznaczaliśmy przewodności jonowe ich wodnych roztworów. Osiągają one wartości rzędu 10^{-1} S/cm (w odniesieniu do stężeń przekraczających 1 mol $\text{PO}_3\text{H}_2/\text{dm}^3$), czyli są wyraźnie większe niż w przypadku analogicznych roztworów kwasu fosforowego.

Jednym z istotnych czynników z punktu widzenia potencjalnych zastosowań żywic FF jest ich odporność na hydrolizę. Rysunek 4 przedstawia przebieg spadku

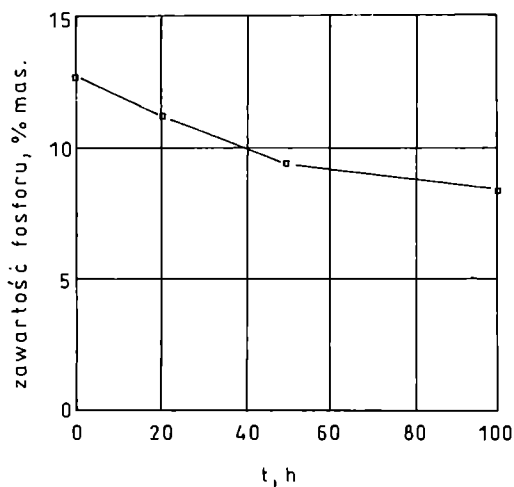


Rys. 4. Stabilność hydrolityczna nieusieciowanych żywic FF: 1 — żywica o $DP = 5,5$; 2 — żywica o $DP = 3,6$; 3 — monoester fenyloowy kwasu fosforowego (t — czas ogrzewania w temperaturze wrzenia 1 M roztworu wodnego)

Fig. 4. Resistance to hydrolysis of non-crosslinked PP resins: 1 — resin of $DP = 5.5$; 2 — resin of $DP = 3.6$; 3 — monophenyl phosphate (t — time of boiling of aqueous 1 M solution)

zawartości grup estrowych w MFKF i dwóch nieusieciowanych żywicach FF podczas ogrzewania w temperaturze wrzenia ich wodnych roztworów (1 M). Postęp hydrolizy obserwowaliśmy metodą ^{31}P -NMR, porównując zmiany intensywności sygnałów monoestru kwasu fosforowego (δ (-4)—(-5) ppm) i kwasu fosforowego (δ ~0 ppm). Zbadaliśmy też stabilność usieciowanych żywic FF poddając je ekstrakcji wodą w aparacie Soxhleta (rys. 5).

Jak już wspominaliśmy, sieciowanie żywic FF można przeprowadzić w temperaturze pokojowej rozpusz-



Rys. 5. Stabilność hydrolytyczna usieciowanej żywicy FF (t — czas ekstrakcji wodą)

Fig. 5. Resistance to hydrolysis of crosslinked PP resin (t — time of extraction with water)

czając żywicę z dodatkiem trioksanu w stężonym kwasie siarkowym. Tą metodą otrzymaliśmy żywice o małej gęstości usieciowania, silnie pęczniejące w wodzie (Lp. 1 i 2 w tabeli 2). Drugi sposób sieciowania polega na ogrzewaniu bezwodnej żywicy z nadmiarem formaldehydu (w postaci formaliny), co prowadzi do produktów nieco większej gęstości usieciowania (Lp. 3 i 4 w tabeli 2). W obydwu przypadkach sieciowanie wyma-

T a b e l a 2. Właściwości niektórych usieciowanych żywic FF
T a b l e 2. Property data of crosslinked PP resins

Lp. (usieciowana żywica FF)	Stosunek molowy żywicy FF:formaldehyd	Całkowita zdolność wymienna (mval/g)	Zawartość fosforu % mas.	Równowagowy stopień pęcznienia w wodzie % obj.	Uwagi
1	1:0,65	8,96	14,3	930	zawiera 3,4% mas. siarki
2	1:1	8,63	13,85	280	zawiera 3,4% mas. siarki
3	1:1,5	8,60	13,7	154	
4	1:2	8,93	12,6	55	

gało uzyskania niemal bezwodnych warunków; np. po zastąpieniu 98-proc. kwasu siarkowego jego 25-proc. wodnym roztworem nie zaobserwowaliśmy żelowania mieszaniny żywicy FF z trioksanem nawet po kilku dobach.

Usieciowane żywice FF zastosowano jako protonoprzewodzące składniki membran kompozytowych z poli(fluorku winylidenu). Wstępne wyniki wykazują, że przewodność jonowa takich membran jest rzędu 10^{-3} – 10^{-4} S/cm.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzono syntezę fosforylowanych żywic fenolowych (żywicy FF) w wyniku polikondensacji w fazie stopionej monoestru fenyloвого kwasu fosforowego z trioksanem. Otrzymano żywice o stopniu polikondensacji (obliczonym na podstawie analizy $^1\text{H-NMR}$) w zakresie 3–7, co potwierdzono też metodą spektrometrii masowej jonów wtórnych FAB-MS. Roztwory żywic FF wykazują dobre właściwości protonoprzewodzące. Problemem jest ograniczona stabilność hydrolytyczna grup estrowych, można ją jednak w pewnym stopniu poprawić na drodze sieciowania żywicy. Poddając żywice działaniu nadmiaru formaldehydu, uzyskano usieciowane produkty o zdolności wymiennej ok. 9 mval/g.

Autorzy dziękują Komitetowi Badań Naukowych za pomoc w finansowaniu pracy w ramach grantu 3T09B 039 16.

LITERATURA

- van Wazer J.: „Phosphorus and its Compounds”, Interscience Publishers Inc., Nowy Jork 1961, t. 2., str. 1236.
- Chanley J. D., Feageson E.: *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 4002.
- Pat. jap.* 10/07 886 (1998); *C. A.* 1998, 128, 141 537.
- Rocznik K.: *Zesz. Nauk. WSI Radom* 1986, 9, 91.
- Pat. USA* 5 611 191 (1997).
- Pat. USA* 5 322 870 (1994).
- Tao Y., Chiu-Tsu L.: *Proc. Electrochem. Soc.* 1997, 95, nr 16, 103; *C. A.* 1997, 127, 52 232.
- Pat. jap.* 82 53 527 (1982); *C. A.* 1982, 97, 93 856.
- Pat. jap.* 63 03 016 (1988); *C. A.* 1988, 109, 111 502.
- Pillai C. K. S. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 41, 2487.
- Jyo A., Matsufune S., Ono H., Egawa H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 1327.
- Strelko V., Streat M., Kozynchenko O.: *React. Polym.* 1999, 41, 245.
- Raducha D., Wiczorek W., Florjańczyk Z., Stevens J. R.: *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 20126.
- Florjańczyk Z., Bzducha W., Kedzierski M.: *Macromol. Symp.* 2000, 152, 223.
- Antony R., Pillai C. K. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 54, 429.
- Smolin E., Rapoport L.: „S-Triazine and Derivatives”, Interscience Publishers Inc., Nowy Jork 1959, str. 572.
- Mukoyama Y. i in.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1973, 11, 3193.
- Jiangnan G. i in.: *Proc. SPIE* 1999, 3678, 440 (“Advances in Resist Technology and Processing XVI”, red. Conley W. E.).
- Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, SDBSWeb: [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/\(2000-02-10\)](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/(2000-02-10)).