

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ  
ФЕНОЛЬНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

*З. С. Смирнова, В. И. Серенков*

Вследствие большого технического значения и широкого применения фенольно-формальдегидных смол в различных отраслях промышленности многие исследователи уделяли внимание изучению процессов их образования и строения. Как известно, многофункциональность фенола обуславливает сложность его взаимодействия с формальдегидом. Еще с большими трудностями сопряжено изучение резольных смол, так как они представляют собой сложные смеси, состав которых легко меняется при термическом воздействии, а конечный продукт конденсации фенола с формальдегидом (так называемый резит) является неплавким и нерастворимым.

Рядом исследователей [1] были высказаны различные представления о сущности процессов образования и отверждения резольных смол. Однако эти представления, к сожалению, не объясняют полностью ни самого процесса перехода термореактивных (резольных) смол в неплавкое и нерастворимое состояние, ни свойств конечного продукта отверждения (резита). Например, до настоящего времени полностью не решен вопрос о роли и степени участия гидроксильных групп фенола в реакции смолообразования. В частности, не ясно, принимают ли гидроксильные группы фенола участие в реакции поликонденсации и если принимают, то на какой ее стадии?

В настоящей работе предполагалось при помощи стабильного изотопа водорода исследовать поведение гидроксильных групп фенола при отверждении фенольно-формальдегидных смол резольного типа. Для этого по общепринятыму методу была приготовлена резольная фенольно-формальдегидная смола при молярном соотношении  $C_6H_5OH : CH_2O$  равном 6 : 7 в присутствии NaOH в качестве катализатора. Удаление не вступивших в реакцию фенола и формальдегида проводили путем многократного (8—10 раз) растворения смолы в спирте и высаживания ее выливанием спиртового раствора смолы в дистиллированную воду. После каждого высаживания смолу промывали 3—4 раза дистиллированной водой. При этом из смолы вымывались также частично и низкомолекулярные продукты конденсации. Переосаждение продолжали до тех пор, пока промывные воды не переставали давать реакцию с бромной водой. После этого смолу сушили вначале при комнатной температуре и остаточном давлении 10—15 мм в течение 10 суток, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием. Сушка смолы в эксикаторе продолжалась до изменения ее веса в третьем знаке на 2—4 единицы.

Смолу анализировали на содержание свободных фенола и формальдегида, гидроксильных и метилольных групп и определяли скорость ее отверждения при 160°. Содержание свободных фенола и формальдегида и содержание метилольных групп определяли по методикам, разработанным в аналитической лаборатории НИИ пластмасс. Число гидроксильных групп определяли по методу Верлея. Приводим данные анализа исходной резольной смолы:

Содержание свободного фенола, % . . . . .	0,35
То же CH <sub>2</sub> O . . . . .	Следы
Скорость отверждения при 160°, сек. . . . .	35
Содержание метильных групп, % . . . . .	17
То же гидроксильных групп, % . . . . .	18

В работах Бродского [2] было показано, что при определенных условиях имеет место обмен атома водорода гидроксильной группы фенола с атомом водорода ядра в орто- и пара-положениях (реакция водородной перегруппировки). В связи с этим необходимо было проверить возможность протекания реакции водородной перегруппировки в случае, когда фенол входит в смолообразный комплекс, который подвергается термическому воздействию. Для этого была получена смола, в которой водород гидроксильной группы фенола был замещен на дейтерий. Это достигалось путем перемешивания соответствующих количеств вышеописанной смолы и тяжеловодородной воды. В результате была получена смола, в которой степень замещения водорода гидроксильных групп фенола составляла 38—40%, а содержание дейтерия в воде, полученной от сожжения этой смолы, — 0,8 вес.%.

Содержащую дейтерий смолу прогревали в течение 4,5 час. при 160—165°. Прогретую смолу многократно промывали дистиллированной водой для удаления (в результате реакции обмена) дейтерия из гидроксильных групп, а затем сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Воду от сожжения смолы анализировали на содержание дейтерия капельным методом [3]. После прогрева и промывки содержание дейтерия в воде от сожжения смолы составляло 0,03%. Это указывает на отсутствие, в описанных условиях термического воздействия, реакции водородной перегруппировки в ядре фенола, когда он входит в смолообразный комплекс, так как при наличии указанной перегруппировки часть дейтерия из гидроксильных групп мигрировала бы в ядро и эта часть не удалялась бы при промывке смолы водой и при анализе мы должны были иметь содержание дейтерия, значительно отличающееся от 0,03%. Для решения поставленной в работе задачи полученную указанным выше методом смолу, в которой водород гидроксильной группы фенола и метильных групп был замещен на дейтерий, отверждали в токе кислорода при следующем температурном режиме: 3 часа при 100°, 2,5 часа при 130° и 2 часа при 160°.

Воду, выделившуюся в результате отверждения, анализировали на содержание дейтерия капельным методом. Отверженную смолу сжигали и в полученной в результате сожжения воде также определяли содержание дейтерия. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Как было указано выше, при смешении резольных фенольно-формальдегидных смол с тяжеловодородной водой происходит замена атомов водорода на дейтерий как в гидроксильных группах фенола, так и в метильных группах.

Из табл. 1 видно, что при нагревании резольных фенольно-формальдегидных смол выделяется вода с повышенным содержанием D<sub>2</sub>O. Общее количество D<sub>2</sub>O, выделившейся при термическом отверждении резольной смолы, соответствует количеству D<sub>2</sub>O, которое должно выделиться при взаимодействии метильных групп с водородом ядра. Количество D<sub>2</sub>O в воде от сожжения отверженной смолы соответствует содержанию гидроксильных групп в смоле, что свидетельствует о том, что гидроксильные группы ядра химически не участвуют в процессе отверждения.

Нами было исследовано также поведение гидроксильных групп фенольно-формальдегидных смол новолачного типа при нагревании их до 350°. С этой целью были приготовлены смолы при молярных соотношениях фенол : формальдегид 2 : 1 и 7 : 6 в присутствии соляной кислоты. Полученные общепринятыми методами смолы освобождали от свободных фенола и формальдегида, как и в случае с резольной смолой. Приго-

твленные смолы анализировали на содержание свободных фенола и формальдегида и гидроксильных групп по указанным выше методикам. Кроме того, определяли температуру каплепадения по Убеллоде. Ниже приводятся результаты анализа исходной новолачной смолы:

Молярное соотношение $C_6H_5OH : CH_2O$	7:6	2:1
Содержание свободного фенола, %	0,19	Следы
То же $CH_2O$	Следы	То же
Температура каплепадения, $^{\circ}C$	136,5	99,5
Содержание гидроксильных групп, %	18,5	18

Так же как в резольных смолах, водород гидроксильных групп новолачных смол был замещен на дейтерий и смолы были нагреты до 180; 250 и  $350^{\circ}$ . Выделяющуюся при нагревании воду, а также воду, получен-

Таблица 1

## Изменение содержания дейтерия в смоле при ее отверждении

Содержание $D_2O$ в воде от сожжения исходной смолы, вес. %	Взято смолы для отверждения, г	Температурный режим отверждения, $^{\circ}C$	Количество выделившейся воды, г	Содержание $D_2O$ в воде, вес. %
0,79	0,7977	100	0,0358	0,98
		130	0,0416	1,0
		160	0,0342	0,96
		Сожжение	0,3476	0,35
1,84	0,5436	100	0,0247	5,48
		130	0,0256	3,9
		160	0,0317	3,27
		Сожжение	0,2260	0,98
1,56	0,6144	100	0,0260	3,62
		130	0,0312	3,89
		160	0,0315	3,3
		Сожжение	0,2760	0,84

П р и м е ч а н и е. В тех случаях, когда количество воды, выделившейся при нагревании смол, было недостаточно для определения содержания  $D_2O$ , ее при помощи микрокапельницы разбавляли соответствующим количеством эталонной воды с последующим пересчетом.

Таблица 2

## Изменение содержания дейтерия в новолачных смолах при их нагревании

Молярное соотношение $C_6H_5OH : CH_2O$	Количество взятой смолы, г	Содержание $D_2O$ в воде от сожжения исходной смолы, вес. %	Температура и продолжительность нагревания, $^{\circ}C$ — часы	Количество воды, выделившейся при нагревании, г	Содержание $D_2O$ в воде, выделившейся при нагревании, вес. %	Количество воды, выделившейся от сожжения прогретой смолы, г	Содержание $D_2O$ в воде от сожжения прогретой смолы, вес. %
7:6	0,7492	1,55	100—2 130—2 160—2 180—2	0,0662	1,22	0,2566	1,53
7:6	0,6715	1,84	100—2 130—2 160—2 180—2	0,0598	1,47	0,2301	1,81
2:1	0,2987	0,72	250—2,5	0,0446	0,53	0,1075	0,69
2:1	0,2954	0,74	250—2,5	0,0397	0,54	0,1067	0,69
2:1	0,2698	3,4	350—2,5	0,0380	4,18	0,1098	2,74
2:1	0,2430	3,34	350—2,5	0,0316	4,02	0,1002	2,72
2:1	0,2739	3,34	350—2,5	0,0394	4,0	0,1223	2,62
2:1	0,2574	2,87	350—5	0,0342	2,92	0,1054	2,32

ную от сожжения прогретых смол, анализировали на содержание дейтерия капельным методом.

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что при нагревании фенольноформальдегидных смол новолачного типа до 180° и даже до 250° гидроксильные группы не претерпевают никаких изменений. Наблюдаемое при таком нагревании незначительное выделение воды, содержащей дейтерий, следует объяснить выделением адсорбированной воды и воды от сгорания продуктов частичной деструкции (при 250°). При нагревании указанных смол до 350° количество выделяющегося дейтерия увеличивается и достигает 19—20% от первоначального содержания дейтерия в смоле, что обусловлено заметной деструкцией смолы, которая, по-видимому, затрагивает и гидроксильные группы.

### Выводы

1. Процесс термического отверждения фенольно-формальдегидных смол резольного типа обусловлен взаимодействием метиольных групп с водородом ядра. Гидроксильные группы фенола химически не участвуют в процессе термического отверждения резольных смол.

2. При нагревании фенольно-формальдегидных смол новолачного типа до 180° и даже до 250° гидроксильные группы фенола не претерпевают никаких изменений. При термическом воздействии на указанные смолы до 350° наблюдается деструкция смол.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
15 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. B a c k e l a n d, Industr. and Engng Chem., 1, 149, 1909; патенты США, 1038474, 1912; 1146045, 1915; 1187232, 1916; L. B a c k e l a n d, H. B e n d e r, Industr. Engng. Chem., 17, 225, 1925; H. H u l t z s c h, Ber., 74, 899, 1941; K. H u l t z s c h, Kunststoffe, 39, 3, 56, 1949; F. R a s c h i g, Z. angew. Chem., 25, 1945, 1912; Г. С. П е т р о в, С. Н. У с т и н о в, Пром. органич. хим., 2, 470, 1936; М. К о е в ь п е г, Z. angew. Chem., 46, 251, 1933; A. B l u m f e l d, Chem. Zeitung, 51, 493, 1929; Г. М а р к, К. М ей е р, Химия высокомолекулярных органических соединений, 1932, стр. 52; А. А. В а и ш е й д т, А. И. И т е н б е р г, В. А. Б а л а н д и н а, Пластмассы, 1934, № 6, 11; А. А. В а и ш е й д т, Н. Н. К у з и н е ц о в а, Химич. пром., 1954, № 7, 3; Р. D. C a e s s a r, A. N. S a c h a n e n, Industr. and Engng Chem., 40, 922, 1948; N. I. L. M e g s o n, J. Soc. Chem. Ind., 67, 155, 1948.
2. А. И. Б р о д с к и й, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952.
3. А. И. Ш а т е н и ш т е й н, Я. М. В а р ш а в с к и й, Н. М. Д ѫ х н о, Е. Н. З в я г и н ц е в а, Е. А. И з р а и л е в и ч, В. П. К а л и н а ч е п к о, Е. А. Я к о в л е в а, Изотопный анализ воды, Изд. АН СССР, 1954.

### MECHANISM OF THE THERMAL HARDENING OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

Z. S. Smirnova, V. I. Serenkov

#### Summary

The thermal hardening of resols is due to interaction between methyl groups and the hydrogen of the ring. The hydroxyl groups of phenol do not participate chemically in the hardening process. The phenol hydroxyls undergo no change when novolaks are heated to 180° and even to 250° C. Heating the latter to 350° C leads to their degradation.