

ОБРАЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛЬНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

*Л. А. Игонин, Ю. А. Елисеев,
О. А. Дюргер, Н. А. Красулина*

Процесс отверждения фенольно-формальдегидных смол отличается сложностью и многообразием протекающих при этом реакций. Обычно его рассматривают как переход от низкомолекулярных, плавких и растворимых смол к полимерам, характеризующимся наличием плотных пространственных сеток [1]. При этом не учитывается тот факт, что образование и рост пространственных сеток часто сопровождаются одновременно протекающими процессами термического распада. Подобного рода термическую деструкцию можно наблюдать при изучении изменения механических свойств смол в процессе отверждения, как это можно видеть на следующих примерах.

На рис. 1 приведены кривые «напряжение сдвига — время» для новолачной смолы, отверждаемой гексаметилентетрамином, снятые на пластометре системы Канавца [2] при последовательно повышающихся температурах. При этом температура прессформы прибора непрерывно повышалась со скоростью 1° в мин., и при соответствующих температурах на одном и том же образце снимались кривые «напряжение сдвига — время». Была использована новолачная смола марки К-18 с добавкой 4% (вес.) отвердителя и 30% дибутилфталата. Применение для отверждения 4% гексаметилентетрамина и добавка пластификатора позволяют более наглядно наблюдать изменение механических свойств смолы в процессе отверждения.

Из рис. 1 видно, что смола на первой стадии отверждения (120°) находится в вязко-текучем состоянии (кривая *a*), а затем отверждается с образованием вначале линейных полимеров с редкой пространственной сеткой (кривые *b* и *c*), о чем свидетельствуют значительные величины деформации при сдвиге, характеризующиеся низким углом наклона кривых. При $160-180^\circ$ плотность пространственной сетки возрастает, при этом также возрастают крутизна кривых и предельное напряжение сдвига (кривая *d*) и, наконец, при $190-200^\circ$ становится заметным термический распад молекулярной сетки, сопровождающийся снижением величины предельного напряжения сдвига (кривые *d* и *e*).

Аналогичные данные получены нами для нескольких типов фенольно-формальдегидных смол. На рис. 2 приведена зависимость величины предельного напряжения сдвига от температуры для двух типов смол, определенная на пластометре Канавца. Кривая 1 воспроизводит данные рис. 1 (новолачная смола К-18 с добавкой 30% пластификатора и 4% гексаметилентетрамина), 2 и 3 относятся к полиоксибензиламинам, полученным на основе *n*-крезола (кривая 2) и трикрезола (кривая 3). До $150-170^\circ$ полиоксибензиламины ведут себя как аморфные линейные полимеры с довольно редкой пространственной сеткой; при более высоких температурах резко деструктируют и при температурах выше 200° наблюдается снова

повышение предельного напряжения сдвига. В последнем случае наблюдается возрастание плотности пространственной сетки в силу, вероятно, рекомбинации макрорадикалов, образующихся в результате процессов термодеструкции. Для проверки этого предположения представляло инте-

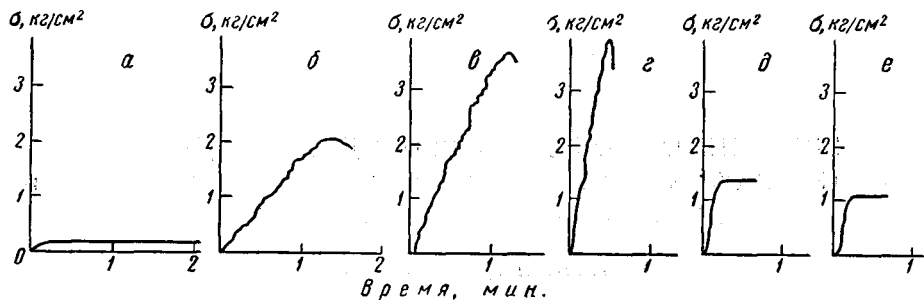


Рис. 1. Изменение механических свойств новолачной фенольно-формальдегидной смолы в процессе отверждения гексаметиленetetрамином

рес использовать метод электронного парамагнитного резонанса, который за последнее время находит все большее применение для изучения процессов образования, строения и реакционной способности свободных радикалов, возникающих в полимерных системах.

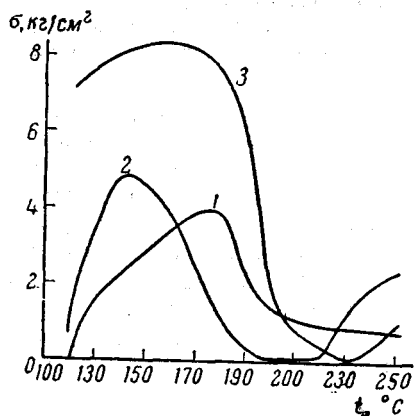


Рис. 2. Изменение предельного напряжения сдвига фенольно-формальдегидных смол в процессе их отверждения:

1 — новолачная смола К-18 с добавкой 30% пластификатора и 4% гексаметилентетрамина; 2 — полиоксипбензиламин на основе *n*-трикрезола; 3 — то же на основе трикрезола

ре, составляла $5 \cdot 10^{13}$ парамагнитных частиц в $см^3$.

На рис. 3, а приведен спектр ЭПР, снятый с образца фенольной новолачной смолы марки К-18, отвержденной 4% (вес.) гексаметилентетрамина. Помимо отвердителя в смолу вводилось 30% (вес.) пластификатора. Таким образом, состав исследуемого образца соответствовал составу, использованному для изучения изменения механических свойств смолы К-18 в процессе отверждения. Смесь смолы, отвердителя и пластификатора после растирания в ступке помещали в цилиндрическую обогреваемую прессформу и прессовали в таблетку при 200° , давлении 50 кг/см^2 и выдержке 5 мин.

На рис. 3, б приведен спектр ЭПР полиоксипбензиламина, полученного на основе трикрезола. Полиоксипбензиламин был получен путем взаимо-

Образцы для исследования готовили в виде столбиков или таблеток путем прессования смол при определенных температурах и давлениях. Столбики готовили диаметром 2,5—3 мм и длиной 10—12 мм и помещали непосредственно в резонатор прибора для снятия спектров. Таблетки имели диаметр 10 мм и толщину 4—5 мм, после прессования измельчались и спектр ЭПР снимали с порошка, помещенного в тонкостенную ампулу.

Спектры ЭПР записывали на спектрометре с двойной магнитной модуляцией, собранном по схеме, разработанной в Институте химической физики АН СССР [3]. Чувствительность прибора, калиброванного по пикрилгидразилу при комнатной температу-

действия трикрезола с гексаметилентетрамином в растворе в пиридине. Образец для записи спектра ЭПР был получен путем прессования порошка полимера при 220° , давления 50 кг/см^2 и выдержке в прессформе в течение 5 мин.

В спектре ЭПР исследованных образцов, который снимали при комнатной температуре, обнаруживается довольно узкая ($\sim 10 \text{ э}$) линия поглощения без признаков тонкой структуры.

В случае исследованной нами новолачной смолы концентрация пара-

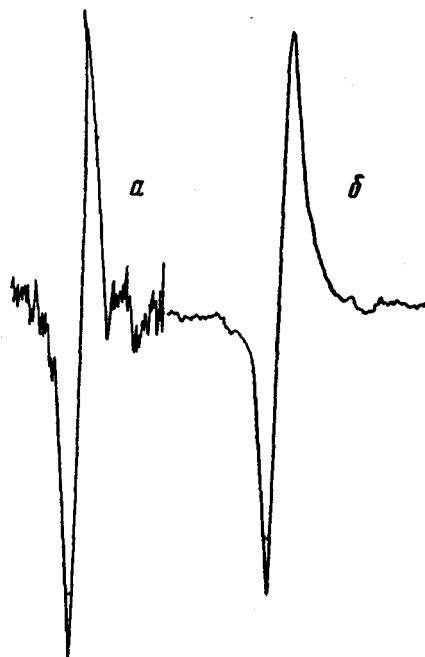


Рис. 3. Спектр электронного парамагнитного резонанса отвержденных фенольно-формальдегидных смол:

а — новолачная смола К-18 с добавкой 30% пластификатора и 4% гексаметилентетрамина; б — полиоксисбензиламин на основе трикрезола

магнитных частиц в образце составляла $\sim 10^{14}$, в случае полиоксисбензиламина $5 \cdot 10^{15}$. Сигнал ЭПР заметно не изменился при хранении образцов в течение нескольких месяцев.

Сигналы ЭПР ясно обнаруживаются на образцах, отпрессованных по режимам, соответствующим той стадии отверждения, где наблюдаются процессы термической деструкции, показанные на рис. 1 и 2. При снятии спектров ЭПР исходных образцов, нагревавшихся непосредственно в резонаторе прибора, можно было видеть появление и рост интенсивности сигнала ЭПР в той области температур, где имеет место термическая деструкция.

Эти данные получены на смолах, приготовленных из технических продуктов. Возникает вопрос о том, образуются ли эти стабильные свободные радикалы в результате радикальных процессов, протекающих в смолах при их отверждении, или в результате влияния посторонних примесей, находящихся в этих смолах. Более детальное исследование показало, что такими примесями могут быть, по-видимому, хиноидные и перекисные группы, содержащиеся в смолах в результате их окисления при хранении. Было также обнаружено, что при взаимодействии таких активных ингибиторов, как хинон или дифениламин, в частности с рядом доноров свободных радикалов, в условиях вязких сред действительно образуются устойчивые при высоких температурах свободные радикалы, концентрация которых может достигать $10^{16} - 10^{17}$ частиц в образце.

Отверждение очищенных от примесей смол с добавками хинона показало, что и в этом случае имеет место образование стабильных свободных радикалов.

Таким образом, весьма вероятно, что в механизме отверждения фенольно-формальдегидных смол определенную роль играют свободно радикальные процессы, как это уже отмечалось ранее [4]. Однако вопрос о причинах образования и строении обнаруженных нами весьма стабильных свободных радикалов требует дальнейшего изучения.

Авторы выражают благодарность В. В. Воеводскому за предоставленную возможность провести в его лаборатории измерения ЭПР фенольно-формальдегидных смол, а также В. А. Каргину за обсуждение результатов настоящей работы.

Выводы

1. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено образование весьма стабильных свободных радикалов в процессах отверждения некоторых типов фенольно-формальдегидных смол.

2. Показано, что свободные радикалы возникают при термическом воздействии на смолы в той температурной области, где наблюдаются процессы частичного термического распада образовавшихся пространственных молекулярных сеток.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
15 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. N. J. Megson, Phenolic resins chemistry, London, 1958.
2. И. Ф. Канавец, Сб.: Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1952.
3. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 92.
4. Л. А. Игонин, Э. Г. Гинцберг, Н. А. Красулина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 144, 1252, 1956.

FORMATION OF STABLE FREE RADICALS IN THE HARDENING AND THERMAL DEGRADATION OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

L. A. Igonin, Yu. A. Eliseev, O. A. Dyurjerov, N. A. Krasulina

S u m m a r y

The formation of highly stable free radicals in the process of the hardening of some types of phenol - formaldehyde resins has been established with the aid of the electron resonance method. It has been found that the free radicals form during thermal treatment of the resin in the temperature region where partial degradation of the three-dimensional molecular networks is found to take place.