

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 8

1968

УДК 678.62:678.01:54

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗИТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*А. А. Берлин, В. В. Яркина, А. П. Фирсов*

В последние годы значительно возрос интерес к исследованиям высоко-температурной деструкции полимеров. В частности, одним из объектов, привлекающих внимание исследователей, являются отверженные фенолформальдегидные смолы (резиты). Несмотря на ряд работ по деструкции таких полимеров [1–8], кинетика и механизм этого процесса остаются невыясненными. Причиной такого положения является как сложность явлений, так и методические трудности, возникающие в данном исследовании. Наиболее часто используемым приемом изучения деструкции резита является термогравиметрический анализ.

Указанный метод позволяет сравнительно быстро получать определенную информацию о термостойкости полимеров. Однако он явно недостаточен для изучения химизма процесса деструкции, поскольку одновременное варьирование двух параметров — температуры и времени — лишает возможности однозначно трактовать получаемые результаты. Для большей определенности мы использовали гравиметрическую методику в изотермических условиях, а также радиоспектроскопию, ИК-спектроскопию и хроматографию.

### Методика эксперимента

Гравиметрические измерения производили на кварцевых пружинных весах, помещенных в герметический стеклянный сосуд. Реакционную часть сосуда термостатировали расплавом солей (45 вес.%  $\text{KNO}_3$ , 55 вес.%  $\text{NaNO}_3$ ). Точность поддерживания температуры составила  $\pm 2^\circ$ . Термодеструкцию проводили в вакууме. Вакуумирование реакционного сосуда производили до  $10^{-5}$  мм, температурный интервал составлял  $250$ — $400^\circ$ . Исходные образцы резита были приготовлены при отверждении резола-300 в вакуумированных ампулах при  $180^\circ$  в течение 3 час. Термомеханические кривые полученных таким образом образцов резита показали, что указанные условия обеспечивают формирование трехмерной сетки с такими же свойствами, как и при более длительных временах отверждения. В каждом опыте использовали навеску резита в 100 мг. Размер частиц составлял от 50 до 60 меш. Хроматографирование продуктов деструкции производили на приборе Хром-2. В качестве жидкой фазы был использован ацетон-І, температура разделения  $134^\circ$ . ИК-спектры были сняты на приборе UR-10. Спектры ЭПР получены на приборе ИХФ-2 в тонкостенных ампулах в вакууме и на воздухе при комнатной температуре.

### Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные результаты по зависимости весовых потерь от времени при различных температурах. Наиболее характерным в них является то, что по истечении определенного времени наблюдается практически полное торможение процесса деструкции. С повышением температуры весовые потери увеличиваются. Специальными опытами было показано, что полное торможение деструкции сохраняется в течение дли-

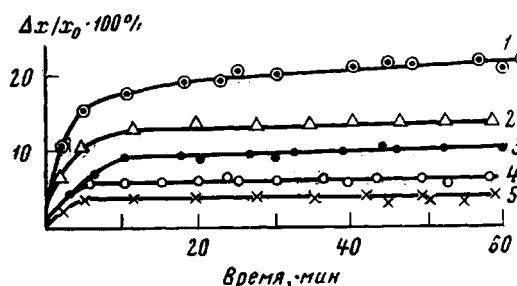
тельного времени (27 час.). Не наблюдалось случаев, когда после торможения процесс деструкции возобновлялся.

Нами найдено, что скорость термодеструкции резита можно выразить как

$$-dx/dt = K(x - x_\infty), \quad (1)$$

где  $x$  — количество резита в момент времени  $t$ ,  $x_\infty$  — количество резита в момент прекращения разложения,  $K$  — эффективная константа скорости.

В интегральной форме уравнение (1) имеет вид:



$$\begin{aligned} \lg(x - x_\infty) &= \\ &= \lg(x_0 - x_\infty) - \frac{K}{2,3} t. \end{aligned} \quad (2)$$

Рис. 1. Термическая деструкция резита в вакууме при различных температурах:

1 — 400, 2 — 380, 3 — 350, 4 — 300, 5 — 250°

выводимость  $\lg(x_0 - x_\infty)$  от  $t$  свидетельствует о приложимости уравнения (2) к описанию временного хода термодеструкции.

Исходя из уравнений (1) и (2), временную зависимость скорости термодеструкции можно выразить как

$$-\frac{dx}{dt} = K(x_0 - x_\infty)e^{-Kt}, \quad (3)$$

где  $x_0$  — количество резита в начальный момент времени. Константа  $K$  оказалась практически независимой от температуры:  $K = 0,35 \pm 0,1 \text{ мин}^{-1}$  в интервале 250—400°. Однако количество весовых потерь  $x - x_\infty$  или  $x_0 - x_\infty$  возрастает с температурой. Обработка экспериментальных данных показала, что температурная зависимость  $(x - x_\infty)$  и  $(x_0 - x_\infty)$  носит экспоненциальный характер (рис. 3). Таким образом, исходя из уравнения (3) и данных рис. 3, скорость термодеструкции резита можно представить выражением:

$$-dx/dt = KC_{t^0}e^{-Kt} = KC_0e^{-Q/RT - Kt}, \quad (4)$$

где  $C_{t^0} = x_0 - x_\infty$  — активная часть резита, удаляемая из исходного образца при данной температуре;  $Q$  — температурный коэффициент, равный 6500 кал/моль.

Формула (4) позволяет вычислять скорости термодеструкции при различных температурах и времени.

Температурная зависимость количества резита в момент прекращения разложения будет определяться, очевидно, уравнением:

$$x_\infty = x_0 - C_0e^{-Q/RT} \quad (5)$$

Найденные эмпирические уравнения представляют помимо практической пользы определенный теоретический интерес, так как из них следует трансформируемость кривых термодеструкций, что подтверждается на опыте (рис. 4). Это указывает на единый механизм разложения на всем

На рис. 2 данные рис. 1 представлены в координатах:  $\lg(x - x_\infty)$  —  $t$ . Линейная за-

висимость  $\lg(x - x_\infty)$  от  $t$  свидетельствует о приложимости уравнения (2) к описанию временного хода термодеструкции.

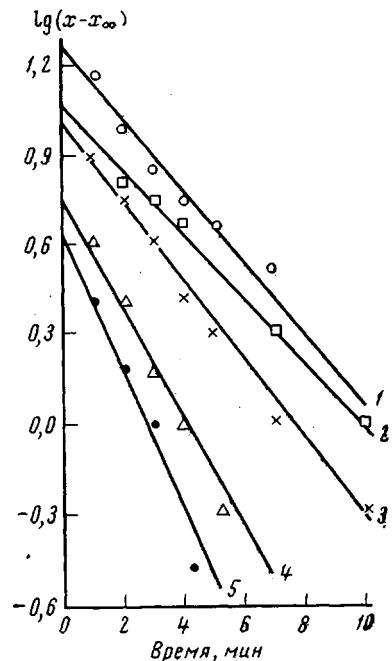


Рис. 2. Временная зависимость весовых потерь при термодеструкции резита в координатах  $\lg(x - x_\infty)$  — время (пояснения кривых см. рис. 1)

протяжении процесса и во всем изученном температурном интервале. Отсутствие температурной зависимости для эффективной константы скорости  $K$  и наличие таковой для количества резита, удаляемого из исходного образца, по-видимому, следует связывать со спецификой процесса термодеструкции резита.

Экспериментальные результаты нашей работы существенно отличаются от результатов работы [5], в которой процесс деструкции исследовался в условиях непрерывного подъема температуры.

Автор [5], нашел, что эффективная энергия активации равна 50–70 ккал/моль, а порядок реакции ( $x - x_\infty$ ) равен 5. Отмеченное различие в полученных результатах вызвано, на наш взгляд, тем обстоятельством, что в работе [5] процесс проводился при непрерывном увеличении температуры, а это не позволило установить зависимость предельного количества неразложившегося резита от температуры. Вследствие этого выражение для скорости получилось иным.

Анализ продуктов разложения показал, что значительная доля их является сравнительно высококипящими соединениями. На рис. 5 приведена типичная хроматограмма продуктов термолиза. Из нее следует, что основным продуктом деструкции является ксиол ( $\sim 76\%$ ). Помимо него обнаружен ряд других продуктов. Часть из них идентифицирована: бензол, фенол ( $\sim 10\%$ ), крезол ( $\sim 10\%$ ), а часть осталась неопределенной. Всего хроматографическим анализом обнаружено 11 соединений.

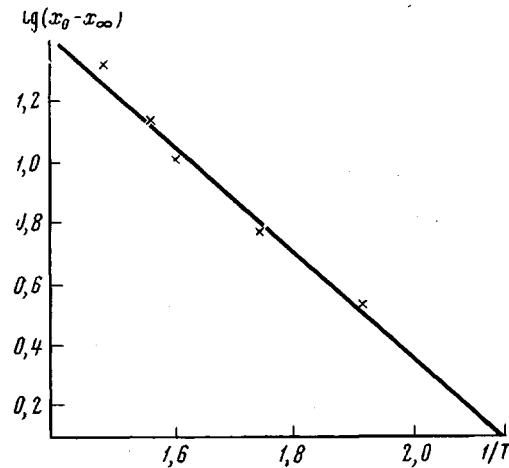


Рис. 3. Температурная зависимость ( $x - x_\infty$ ) в координатах Аррениуса

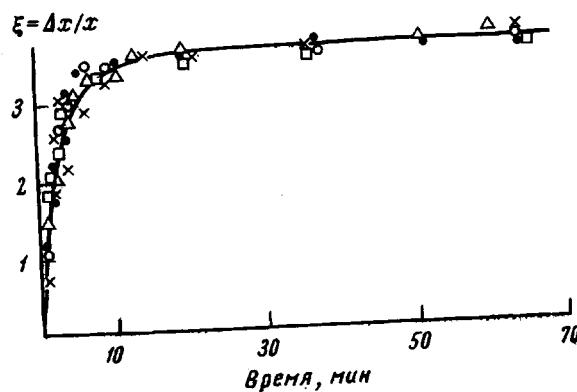


Рис. 4. Трансформация кинетических кривых, приведенных на рис. 1

ИК-спектры (рис. 6) показали, что в ходе деструкции происходит исчезновение фенольных групп (полоса  $1370 \text{ см}^{-1}$  [8]), появление хиноидных групп (полоса  $1670 \text{ см}^{-1}$  [9]) и групп эфирного типа (полоса  $1250 \text{ см}^{-1}$ ). Аналогичные результаты по ИК-спектрам были получены и в работе [7].

Радиоспектрометрическими измерениями было показано, что продукты термолиза содержат долгоживущие радикалы. На рис. 7, а приведен характерный спектр ЭПР указанных радикалов. Спектр представляет собой

квинтет с константой расщепления  $K_{\text{расщ}} = 4,5$  э. Соотношение интенсивностей 1:4:6. Анализ показал, что указанный спектр соответствует одному из видов феноксильного радикала [9, 10].

Измерения спектров ЭПР на образцах резита, подвергавшихся термолизу, показали, что они также содержат радикалы. Типичный спектр

указанных радикалов приведен на рис. 7, б. Он представляет собой одиничный синглет с  $g$ -фактором свободного электрона. Однако вследствие того, что радикалы содержатся в твердой фазе, не представлялось возможным определить их сверхтонкую структуру. Поэтому природа указанных радикалов осталась невыясненной.

Нами найдено, что имеется определенная кинетическая закономерность накопления парамагнитных центров в подвергаемом термодеструкции резите. Временные зависимости их накопления и весовых потерь оказались аналогичными. На рис. 8 сопоставлены временные зависимости накопления парамагнитных центров в термолизуемом резите и весовых потерь.

Важно отметить, что состоянию полного торможения процесса деструкции отвечает наибольшее количество указанных центров в термолизованном резите.

Совокупность полученных результатов позволяет высказать некоторые соображения по химизму процесса термодеструкции резита и по причине его полного торможения на определенной стадии разложения.

На наш взгляд, существенную роль в процессе термолиза играют, по-видимому, радикальные реакции. К этим выводам приводят как присутствие радикалов в продуктах деструкции, так и кинетические данные (низкое значение температурного коэффициента).

Термомеханические измерения показали, что в процессе термодеструкции происходит дополнительное структурирование, что ведет к возрастанию жесткости сетки. На рис. 9 приведены термомеханические кривые резита до и после термодеструкции, подтверждающие этот вывод.

Рис. 5. Хроматограмма продуктов термической деструкции резита: а — 1 — бензол; 2 — ксиол; 3 — крезол; 4 — фенол; б — идентифицированные продукты

Основываясь на продуктах термолиза, можно дать предположительную схему нескольких элементарных реакций, объясняющих образование метильных групп, феноксильных радикалов, эфирных мостиков, хинометидных структур. При этом следует учитывать специфические особенности указанных реакций, а именно то, что они являются случаями взаимодействия фрагментов одной и той же сетки, обладающих ограниченной подвижностью.

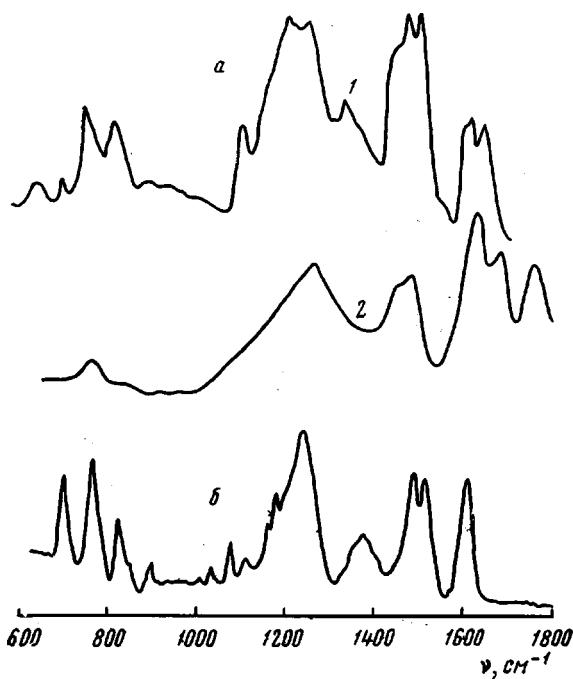


Рис. 6

Рис. 6. *a* — ИК-спектры резольной смолы; *б* — ИК-спектр поглощения жидкого продуктов термолиза резита

*1* — спектр отверженной резольной смолы, *2* — спектр резольной смолы, термолизованной при 350°

Рис. 7. Спектр ЭПР радикалов, образующихся при термолизе резита в жидкой (*а*) и твердой (*б*) фазах

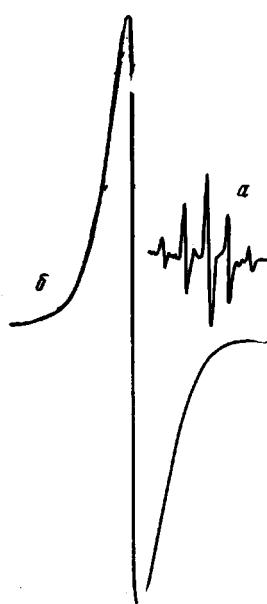


Рис. 7

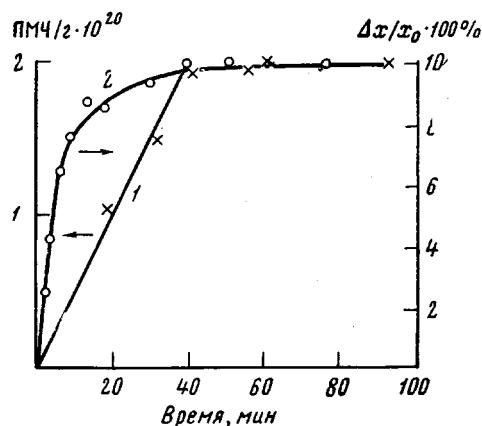
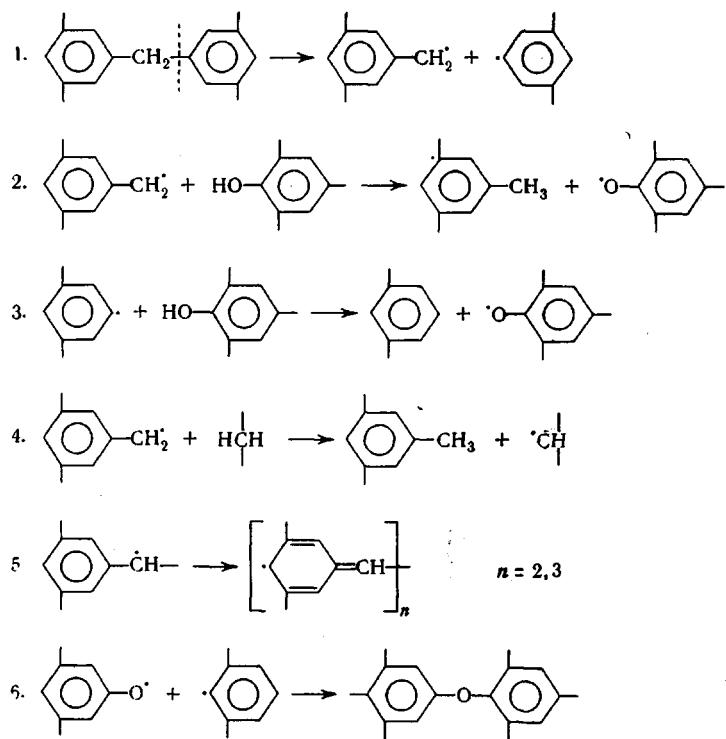


Рис. 8. Изменение во времени концентрации образующихся при термолизе резита парамагнитных центров (1) и весовых по-терь (2) при 350°



Некоторые из приведенных реакций (1, 4) уже рассмотрены в литературе [11, 12], некоторые предложены впервые (2, 3, 5, 6). Указанные реакции являются наиболее вероятными и с теоретической точки зрения. Так, скорее всего следует ожидать напряженности, а следовательно, и меньшей

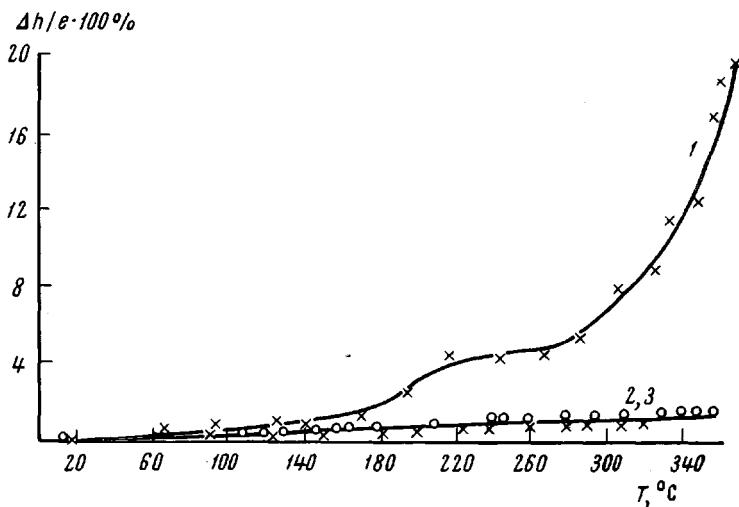


Рис. 9. Термомеханические характеристики исходного и термолизованного резита:  
1 — отверженный при  $180^\circ$  в течение 1,5 часа; 2 — термолизованный при  $350^\circ$  в течение 1 часа;  
3 — отверженный при  $180^\circ$  в течение 3 часов.

величины энергии связи метиленового мостика. Разрыв такой связи, очевидно, будет облегчен. Энергетически более выгоден отрыв водорода от фенольного гидроксила и от метиленовой группы, чем от бензольного кольца.

Уже отмечалась специфичность кинетики процессов термической деструкции трехмерной сетки резита. Практическое отсутствие энергии активации для эффективной константы скорости  $K$ , по-видимому, вызвано тем, что скорость термодеструкции в изученном температурном интервале лимитируется диффузией продуктов реакции из резита. За исключением разрыва метиленового мостика (реакция 1) энергии активации других реакций, приведенных на схеме, должны иметь низкие значения, поскольку они являются радикальными. Вследствие возможной напряженности некоторых связей метиленового мостика их разрыв может быть существенно облегчен. Поэтому можно ожидать, что в изученных условиях скорость протекания реакций (1—6) столь значительна, что процесс деструкции лимитируется выходом продуктов из резита.

Прекращение процесса термодеструкции на определенном периоде разложения и возрастание последнего с температурой, по всей видимости, связано с ограниченной подвижностью реагирующих сегментов сетки. При каждой температуре реализуются только те элементарные акты, в которых реагирующие сегменты могут подойти на достаточно близкое расстояние друг к другу. Когда в процессе термодеструкции подобные случаи взаимодействия реагирующих сегментов исчерпываются и реакционноспособные группы по стерическим причинам не могут реагировать между собой, указанный процесс практически прекращается. Из изложенного следует, что прекращение процесса термодеструкции резита имеет под собой не термодинамические, а кинетические причины.

При снятии стерических препятствий процесс деструкции может быть возобновлен. Одним из способов устранения указанных препятствий является повышение температуры, которое приводит к увеличению подвижности реагирующих групп сетки, к появлению вероятности их сближения на достаточно малые расстояния, обеспечивающие протекание реакции. При реализации указанных элементарных реакций наступает торможение деструкции, но уже при повышенном проценте разложения, соответствующем данной температуре (рис. 1).

Таким образом, при термодеструкции резита температура играет роль фактора, определяющего предельную концентрацию реагирующих частиц в сетке. В результате термодеструкции происходит накопление в резите более термостойких структурных элементов сетки, не способных при сближении реагировать друг с другом. В частности, такими структурными элементами, по-видимому, будут соединения с хинометидными группами продуктов димеризации и тримеризации [7], которые, как было отмечено, накапливаются в процессе термодеструкции. Известно, что наиболее термостойкими фрагментами фенолформальдегидной сетки являются ароматические кольца, поэтому не исключено, что при термолизе резита имеют место реакции с участием бензольных радикалов, приводящие к образованию полисопряженных соединений. Последние, как известно, могут оказывать стабилизирующее влияние на процессы термодеструкции полимеров [13, 14].

## Выводы

1. Изучены макрокинетические закономерности термодеструкции отверженной фенолформальдегидной смолы (резита) в диапазоне 250—400°. Найдена эмпирическая формула, описывающая скорость термодеструкции в зависимости от времени и температуры.
2. Показано, что процесс термодеструкции при определенном проценте разложения, зависящем от температуры опыта, прекращается.
3. Методами хроматографии, ИК-спектрами и ЭПР проанализированы продукты деструкции и резит. Основным продуктом деструкции является ксиол ( $\sim 76\%$ ). Обнаружены также фенол, крезол, бензол и ряд других продуктов.

4. В продуктах деструкции обнаружен феноксильный радикал. Радикалы обнаружены также в термолизованном резите. Однако в этом случае природу радикалов установить не удалось.

5. Высказано предположение о химизме процесса термодеструкции резита и причине его торможения.

Московский институт тонкой  
химической технологии

Поступила в редакцию  
25 VIII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. M adorsky, S. Stra uss, Mod. Plast., 38, 134, 1961.
2. C. A. Con lson, Phil. Mag. 33, 754, 1942.
3. R. T. Con ley, J. T. Bi ron, J. Appl. Polymer Sci., 7, 171, 1963.
4. K. Ouchi, H. Honda, Fuel, 38, 429, 1959.
5. H. L. Fried man, J. Polymer Sci., C6, 183, 1964.
6. H. Anderson, SPE Transation, 1962, 202.
7. А. А. Игонин, М. М. Мирахмедов, Докл. АН СССР, 141, 1366, 1961.
8. Б. Б. Коршак, В. А. Сергеев, Пласт. массы, 1966, № 2, 33.
9. J. K. Becons all, S. G lou g h, Trans. Faraday Soc., 56, 459, 1960.
10. L. R. Becons all, J. Chem. Sci., 1964, 213.
11. L. H. Lee, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1981, 1965.
12. J. S. Learmonth, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2873, 1964.
13. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 4, 1172, 1962.
14. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.

---

#### THERMAL DEGRADATION OF PHENOLFORMALDEHYDE RESIN UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

*A. A. Berlin, V. V. Yarkina, A. P. Firsov*

#### Summary

Macrokinetic dependences of thermal degradation of phenolformaldehyde resin at temperatures 250—400°C in isothermal conditions have been studied. Empirical dependence of the rate on temperature and time has been found. Liquid and solid products of degradation have been studied by chromatographic and infrared methods. Liquid phase consists mainly of xylene (76%) and also of crezol, phenol, benzene and of some unidentified products (11 compounds all together). In the undecomposed residue quinone and ether groups are found. In the residue a kind of phenoxyl radical has been observed. The quantity of radicals in course of degradation increases and approaches constant value. Hypothetic scheme of thermolysis of phenolformaldehyde resite has been proposed.