

УДК 678.62:678.01:54

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗИТА
В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

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

В последнее время внимание исследователей все больше привлекает область высокотемпературной деструкции полимеров сетчатого строения. Одним из объектов изучения является фенолоформальдегидная смола (резит). Большинство работ по термоокислительной деструкции резита было выполнено при сравнительно низких температурах (100 — 200°) [1—8]. Значительно меньше изучена его высокотемпературная деструкция [9—13]. В указанных работах скорее изучался химизм процесса, чем его кинетические закономерности. В частности, широко была использована ИК-спектроскопия и хроматография для идентификации структурных превращений резита в ходе его термоокислительной деструкции. Было показано, что в ходе окисления резита первоначально образуются карбонильные группы [2]. Образование перекисных групп в измеримых количествах никем не наблюдалось. Состав конечных продуктов сложен и во многом определяется температурным режимом окисления.

Как известно, при исследовании процессов высокотемпературного окисления полимеров часто прибегают к методу термогравиметрического анализа (ТГА). Указанный метод был использован для оценки скорости деструкции резита и влияния на нее различных факторов [11]. Так, было найдено, что энергия активации термоокислительной деструкции равна 15 — 18 ккал/моль [11, 13]. С нашей точки зрения, указанная величина энергии активации малонадежна, поскольку получена на основе начальных скоростей окисления. В этот период процесса возможно протекание термических реакций, из-за которых указанная величина энергии активации может быть заметно искажена. По существу, отсутствуют работы, в которых систематически исследовались бы макрокинетические закономерности высокотемпературного окисления резита. Данная работа ставит своей целью в какой-то мере восполнить этот пробел.

Методика эксперимента

В качестве объекта данного исследования была выбрана фенолоформальдегидная смола резол-300. Смолу отверждали при 180° в течение 3 час. в вакууме. Исследования проводили как на термоловизованных, так и на нетермоловизованных образцах смолы. Термоловизация резита осуществлялась в вакууме в интервале 350 — 400° .

В работе использовали термогравиметрическую и газометрическую методику. Термогравиметрические измерения проводили на пружинных кварцевых весах, помешанных в стеклянный сосуд, который предварительно вакуумировали и затем заполнили кислородом: реакционный сосуд термостатировали. Точность поддержания температуры составляла $\pm 2^\circ$. Измерения проводили в интервале 300 — 400° . Навеска резита в каждом опыте была равна 100 мг. Размер частиц не превышал 50 меш.

Газометрические измерения проводили на статической манометрической установке. ИК-спектры поглощения были сняты на приборе UR-10, спектры ЭПР — на спектрометре ЭПР-2 ИХФ.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1, а представлены временные зависимости термовесовых потерь резита в вакууме при различных давлениях кислорода. Из приведенных данных видно, что характер кинетических кривых для термической

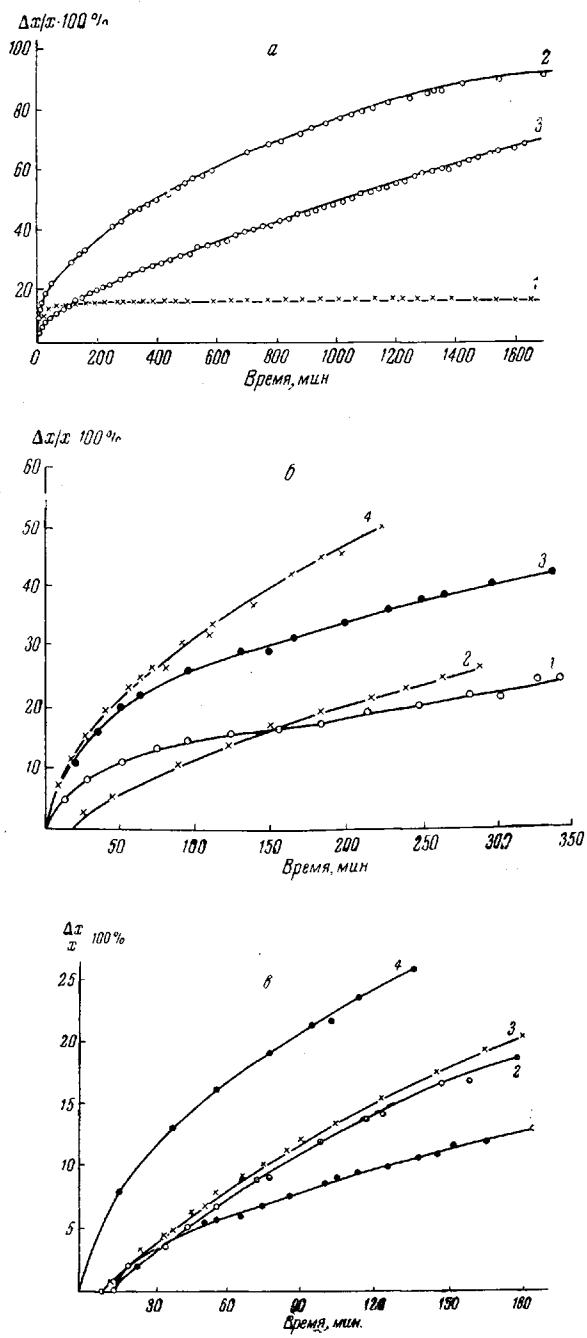


Рис. 1. Временные зависимости весовых потерь:
 а — необесфеноленного резита при 350° (навеска резита 100 мг, размер частиц 50–60 меш). 1 — термическая деструкция в вакууме; 2–3 — термоокислительная деструкция при $P_{O_2} = 1$ ат (2) и $P_{O_2} = 0,4$ ат (3); б — предварительно термолизованного и обычного резита при 350° и давления кислорода $P_{O_2} = 0,4$ ат (1, 2) и $P_{O_2} = 1$ ат (3, 4); 1, 3 — нетермолизованные образцы резита; 2, 4 — термолизованные образцы резита; в — термолизованного резита при 350° и различных давлениях кислорода (ат): 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4;

4 — 1

и термоокислительной деструкции существенно различен. Так, при термической деструкции (кривая 1) потери в весе наблюдаются только в начальный период (50–60 мин.), после которого при определенной глубине разложения они прекращаются. При термоокислительной деструкции (кривые 2 и 3) не наблюдалось случаев, когда бы при какой-либо глубине разложения весовые потери прекращались. Из рис. 1, а видно, что с увеличением давления кислорода происходит возрастание скорости окислительной деструкции. Из приведенных данных следует, что, по крайней мере в начальном периоде окисления резита, процесс его термической деструкции должен оказывать существенное влияние на весовые потери.

Чтобы оценить указанное влияние, процессы термоокислительной деструкции изучались также на предварительно термолизованных образцах резита. На рис. 1, б сопоставлены временные зависимости термовесовых потерь при окислении обычного и предварительно термолизованного резита. Видно, что в последнем случае скорость окисления возрастает. На рис. 1, в графически показано влияние давления кислорода на процесс окисления предварительно термолизованного резита, которое оказалось таким же, как и для нетермолизованного резита.

При обработке экспериментальных результатов было найдено, что за исключением начального периода, скорость термоокислительной деструкции имеет линейную зависимость как от количества резита, так и от давления кислорода,

$$\frac{dx}{dt} = kxP_{O_2}, \quad (1)$$

где x — количество резита в данный момент времени, P_{O_2} — давление кислорода.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости $\lg x$ от t , иллюстрирующие применимость формулы (1) для описания процесса термоокислительной деструкции при различных давлениях кислорода, температурах и исходных состояниях образцов резита. Ниже приведены значения констант скорости k при различных давлениях кислорода для различных образцов резита при 350° :

| Образец резита | Нетермолизованный в вакууме | Предварительно термолизованный в вакууме при 350° |
|---|--|--|
| Давление кислорода, atm $k, atm^{-1} \cdot min^{-1}$ | $0,4; 1,0$ $1,4 \cdot 10^{-3}; 1,2 \cdot 10^{-3}$ | $0,4; 1,0$ $2,7 \cdot 10^{-3}; 2,3 \cdot 10^{-3}$ |

На рис. 4 приведена температурная зависимость константы скорости k для обычных и предварительно термолизованных образцов резита. В обоих случаях энергия активации оказалась практически одинаковой и равной 29 ккал/моль. Однако по абсолютной величине константы скорости для предварительно термолизованных образцов резита примерно в два раза больше, чем для обычных образцов.

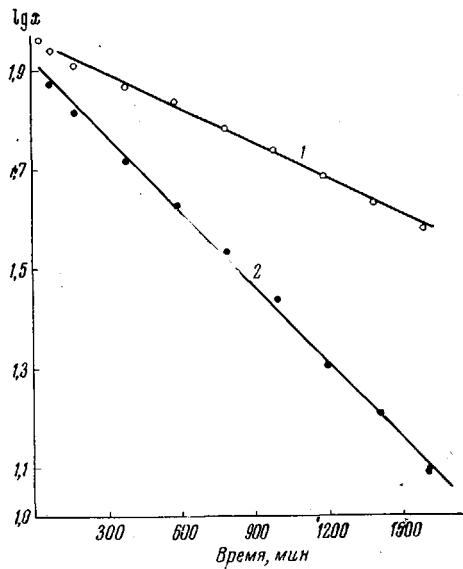


Рис. 2. Логарифмическая кривая весовых потерь резита при 350° и давлениях кислорода $P_{O_2} = 0,4$ (1) и 1 atm (2)

Таким образом, предварительный термолиз резита приводит к возрастанию его скорости окисления при сохранении величины энергии активации, характерной для окисления нетермолизованного резита. В отличие от рассмотренного участка процесса окисления, начальный период окисления имеет более сложные кинетические закономерности.

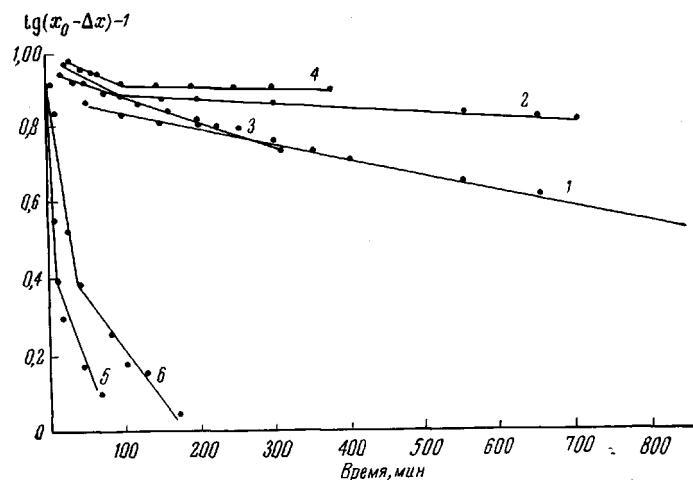


Рис. 3. Логарифмическая зависимость весовых потерь резита при различных температурах и исходных состояниях образцов:

1, 2, 6 — обычный необесфенолированный резит; 3, 4, 5 — термолизованный резит; 1, 3 — 350; 2, 4 — 300; 5, 6 — 400°

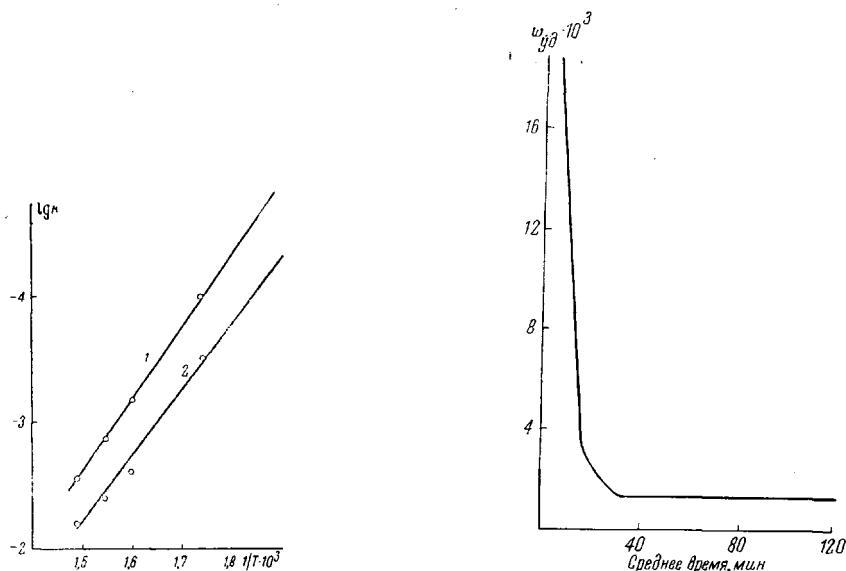


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости k для термолизованных (2) и нетермолизованных образцов резита (1)

Рис. 5. Удельная скорость термоокислительной деструкции резита при 350° и $P_{O_2} = 1$ ат

На рис. 5 приведена одна из типичных зависимостей величины $w_{уд} = 1/x \cdot dx/dt$ от времени. Видно, что в начале процесса термоокислительной деструкции происходит резкое уменьшение скорости.

Весьма интересной оказалась зависимость начальной скорости окисления (w_0) от давления кислорода.

Из рис. 6 видно, что w_0 до давления 0,6 ат кислорода не зависит от него, а затем появляется резкая зависимость. Логично было объяснить указан-

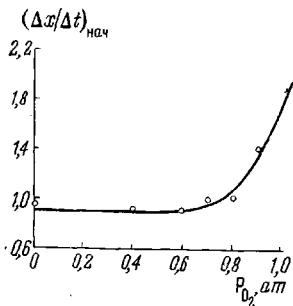


Рис. 6. Зависимость начальной скорости окисления резита от давления кислорода при 350°

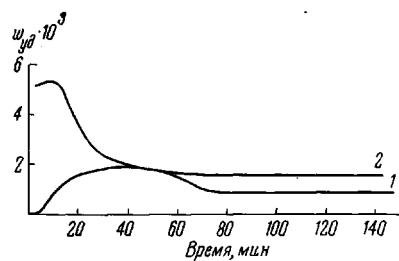


Рис. 7. Удельная скорость термоокислительной деструкции предварительно термолизованного резита при $P_{O_2} = 0,4$ ат (1) и $P_{O_2} = 1,0$ ат (2)

ную зависимость ингибирующим влиянием на процесс окисления определенных структурных групп, содержащихся в фенолоформальдегидной смоле.

При указанном предположении начальная скорость инициирования, как правило, зависящая от давления кислорода, до давления 0,6 ат кисло-

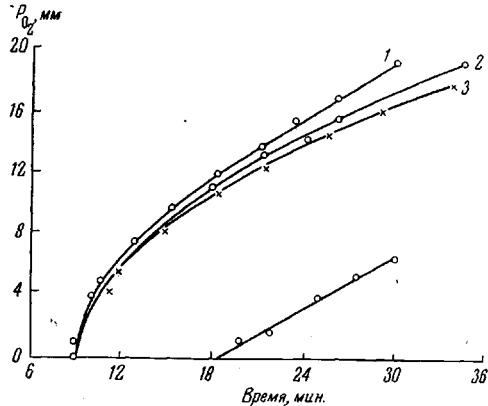


Рис. 8.

Рис. 8. Временные зависимости поглощения кислорода на предварительно термолизованных образцах резита при различных давлениях кислорода (ат): 1 — 1; 2 — 0,67; 3 — 0,4; 4 — 0,2

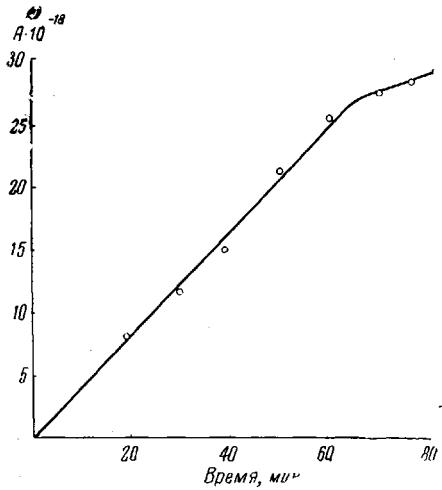


Рис. 9

Рис. 9. Накопление радикалов в окисляемом образце резита при 350°. A — парамагнитных частиц / г

рода оказалась недостаточной, чтобы вызвать развитый процесс окисления. Поэтому в этом интервале давлений кислорода начальная скорость относилась только к процессу термической деструкции резита.

Для проверки указанного предположения были поставлены опыты по термоокислительной деструкции на предварительно термолизованных образцах резита при различных давлениях кислорода. Очевидно, в этом случае следовало ожидать, что до давления кислорода, равного примерно

0,6 ат, начальная скорость окислительной деструкции должна быть равной нулю, а выше указанного давления иметь определенное значение.

Данные, приведенные на рис. 1, в, подтвердили сделанное предположение.

В связи со сказанным выше представляет интерес проследить временную зависимость удельной скорости ($1/x \cdot dx/dt$) термоокислительной деструкции предварительно термолизованного резита при давлениях ниже 0,6 ат кислорода.

На рис. 7 приведены соответствующие данные. Видно, что в начале процесса окисления давление кислорода существенно влияет на характер

кинетических кривых и процесс окисления нестационарен. Однако при его дальнейшем развитии он становится стационарным и зависимость скорости окисления от количества резита и давления кислорода в этом периоде описывается формулой (1).

Помимо термовесовых потерь были произведены также манометрические измерения поглощения кислорода, которое, очевидно, непосредственно характеризует процесс окисления на предварительно термолизованных образцах резита. На рис. 8 приведены временные зависимости поглощения кислорода при его различных давлениях. Видно, что имеется определенный индукционный период, в течение

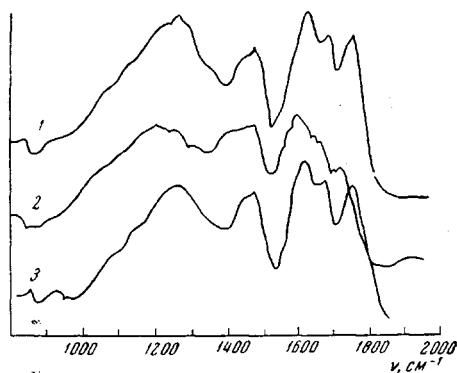


Рис. 10. ИК-спектры поглощения резита:
1 — резит, подвергшийся термоокислению при 350° в течение 20 мин.; 2 — резит, окисленный при 350° в течение 160 мин.; 3 — резит, термолизованный в вакууме при 350° в течение 240 мин.

которого не происходит поглощения кислорода и величина которого сложным образом зависит от его давления. Наличие индукционных периодов указывает на радикальноцепной характер высокотемпературного окисления резита.

На рис. 9 приведена графическая зависимость накопления радикалов в окисляемых образцах резита во времени. Видно, что в ходе деструкции резита происходит заметное нарастание их количества ($\sim 3 \cdot 10^{19}$ парамагнитных частиц/г).

На рис. 10 представлены ИК-спектры образцов резита, длительность окисления которых была различна. Для сравнения приведен также ИК-спектр резита, подвергнутого при той же температуре (350°) термолизу в вакууме. Легко заметить, что ИК-спектр резита, окислявшегося непродолжительное время (кривая 1), практически совпадает с ИК-спектром резита, термолизованного в вакууме (кривая 3). Это подтверждает ранее выдвинутое предположение о существенной роли в начале термоокислительной деструкции термических реакций. Однако при достаточно больших временах окисления их роль становится, по-видимому, незначительной и фактором, определяющим структуру резита, становится только термоокислительная реакция. Этому выводу соответствует наблюдаемое изменение ИК-спектра резита, окисляемого длительное время (кривая 2) (интенсивность полосы 1750 и 1690 см^{-1} уменьшается и появляется новая полоса 1380 — 1400 см^{-1}).

Хроматографическим анализом удалось показать, что в продуктах термоокислительной деструкции резита содержатся бензол, толуол, ксиол, крезол, фенол, углекислый газ и ряд неидентифицированных продуктов.

На основе полученных результатов можно сделать некоторые заключения о кинетике и химизме высокотемпературной термоокислительной деструкции фенолоформальдегидного резита.

Весь процесс можно разграничить на области его нестационарного и стационарного протекания.

Скорость стационарного процесса термоокисления резита выражается простой формулой (1). Однако за внешней простотой указанной формулы скрывается, по всей видимости, сложный механизм окисления. Выше были приведены доводы в пользу его радикально-цепного характера. В то же время следует отметить специфические особенности кинетики высокотемпературного окисления резита, которая, на наш взгляд, не следует закономерностям, характерным для вырожденно-разветвленных реакций окисления углеводородов при сравнительно низких температурах (до 200°). В частности, низкотемпературному окислению, как известно, свойствен сложный вид зависимости скорости окисления от концентрации кислорода. Как было видно, кинетика окисления резита во многом не соответствовала этим признакам низкотемпературного окисления. Отмеченное несоответствие экспериментально наблюдалось и при высокотемпературном окислении других полимеров [19].

Естественно связать указанные кинетические расхождения с различной ролью перекисей, как промежуточных продуктов, в обсуждаемых процессах.

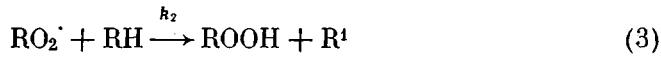
Легко показать, что при 350—400° сколько-нибудь заметное накопление гидроперекиси невозможно. Скорость накопления гидроперекиси, как известно, определяется выражением

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{RH}] - k_3[\text{ROOH}] \quad (2)$$

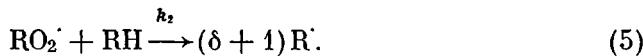
Энергию активации константы скорости k_2 можно оценить в 5—10 ккал/моль, а константы скорости k_3 в 25—35 ккал/моль [14, 15]. Отсюда следует, что температурная зависимость скорости процесса накопления перекиси должна быть резко отрицательной. Поэтому при достаточно высоких температурах концентрация перекиси могут быть так малы, что можно пренебречь источником инициирования и разветвления цепей, связанным с распадом перекиси, который, как известно, рассматривается в качестве основного в обычной схеме окисления углеводородов.

Помимо этого следует учесть возможность нерадикального распада перекиси, зависящего от температуры.

Однако отсутствие перекиси еще не означает отсутствие реакций разветвления цепи при окислении. С учетом вышесказанного реакции



характерные для низкотемпературного окисления, объединяются при достаточно высоких температурах, по существу, в реакцию



При $\delta > 0$ реакция (5) будет осуществлять разветвление цепей. Известно, что значение δ существенно зависит от «эффекта клетки». Для трехмерных фенолоформальдегидных смол этот эффект может быть резко выражен. Вследствие этого, для достаточно структурированных образцов резита величина δ может быть равна нулю. И, наоборот, для дефектных структур резита значение δ может заметно отличаться от нуля.

Радикалы, образуемые по реакции (5), вследствие трехмерности строения резита должны обладать ограниченной подвижностью, связанной, по-видимому, только с колебательной формой их движения. Разрыв одной связи в сетке, очевидно, не приведет к образованию подвижного свободного радикала. Возможное образование подвижных легких свободных радикалов (например OH^{\cdot}) не должно играть существенной роли, поскольку процесс окисления происходит в конденсированной фазе (в сетке) при высоких

температурах, т. е. в условиях, когда существует большая вероятность выхода такого радикала из реакционного пространства.

При ограниченной подвижности радикалов, образовавшихся в реакции (5) и находящихся в клетке, «качество» ее, определяемое структурой резита, должно существенно влиять на фактор разветвления δ .

Для случая, когда $\delta = 0$, согласно существующей схеме окисления, основной реакцией инициирования станет реакция



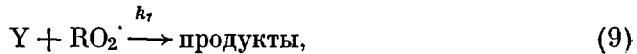
скорость инициирования при этом, учитывая (5) и (6),

$$w_i = k_i[RH][O_2] + \delta k_2[RH][RO_2\cdot] \approx k_i[RH][O_2]. \quad (7)$$

При стационарном протекании процесса окисления его скорость, как известно, равна

$$w_{O_2} = k_2[RH][RO_2\cdot]. \quad (8)$$

Рассматривая возможные реакции гибели перекисных радикалов при окислении резита, можно прийти к выводу, что наиболее вероятной из них является реакция линейного обрыва



где Y — структурный элемент трехмерной сетки фенолоформальдегидной смолы.

Так, вследствие ограниченной подвижности и малого количества радикалов $RO_2\cdot$ вероятность встречи между ними, по-видимому, очень мала. Очевидно, перекисные радикалы в трехмерной сетке не обладают подвижностью свободных частиц, а будучи закрепленными обладают лишь подвижностью, определяемой колебательным движением. Отсюда более вероятным становится сближение их с какими-либо структурными группами трехмерной сетки. Исходя из природы указанных групп, можно предположить, что в определенных случаях сближение должно приводить к гибели перекисных радикалов. Известно, например, что фенольные группы, являющиеся структурным элементом резита, имеют ярко выраженные ингибирующие свойства [15, 16]. Ароматические ядра, составляющие структурные элементы резита, также обладают способностью к взаимодействию с перекисными радикалами, приводящему к их дезактивации [17]. Способность ароматических ядер к взаимодействию с перекисными радикалами, по-видимому, должна существенно возрасти в присутствии парамагнитных центров, которые, как было видно из рис. 9, возникают в окисляемом резите. Вероятно, что указанные парамагнитные центры представляют собой стабильные полисопряженные блоки, обладающие свойством активировать диамагнитные фрагменты сетки в их реакциях с перекисными радикалами («эффект локальной активации») [18]. Наконец, еще одним доводом, подтверждающим принятие в качестве элементарного акта окисления реакцию (9), является достигаемое при этом соответствие кинетической схемы, наблюдавшейся на опыте зависимости стационарной скорости термоокисления резита от концентрации кислорода. Действительно, при стационарном режиме окисления

$$k_i[RH][O_2] = k_7[Y][RO_2\cdot]_{ct}, \quad (10)$$

где k — константа скорости обрыва. Откуда

$$[RO_2\cdot]_{ct} = \frac{k_i}{k_7} \frac{[RH]}{Y} [O_2]. \quad (11)$$

Скорость окисления, как известно, при этом

$$w_{ct} = k_2[RH][RO_2\cdot]_{ct}. \quad (12)$$

Подставляя (11) в (12), имеем

$$w_{ct} = \frac{k_2 k_i}{k_7} \frac{[RH]^2}{Y} [O_2]. \quad (13)$$

Поскольку $[RH] \sim x$ и $[Y] \sim x$ (где x — количество резита) и $[O_2] \sim P_{O_2}$, то

$$w_{ct} = k_2' k_i' / k_7' x P_{O_2} = k_{\text{эфф}} x P_{O_2}, \quad (14)$$

где

$$k_{\text{эфф}} = k_2' k_i' / k_7' \quad (15)$$

Очевидно, теоретическое выражение (14) для скорости окисления идентично эмпирически найденной зависимости (1).

Согласно уравнению (15), наблюдаемая на опыте энергия активации ($E_{\text{наб}}$) представляет собой

$$E_{\text{наб}} = E_2 + E_i - E_7 = 29 \text{ ккал/моль}, \quad (16)$$

где E_2 , E_i и E_7 — энергии активации соответственно реакций продолжения, инициирования и обрыва цепи.

Однако при окислении резита могут встретиться случаи, когда фактор разветвления δ не равен нулю. Это, по-видимому, те случаи, когда структура исходного резита, подвергаемого термоокислительной деструкции, настолько дефектна, что «эффект клетки» заметно уменьшается. При этом процесс окисления резита может перейти в режим горения. Действительно, при определенных условиях проведения термоокислительного процесса нами наблюдалось горение резита. Это было в тех случаях, когда при 350° и 1 ат кислорода окислению подвергали свежие образцы резита, предварительно термолизованного при той же температуре в вакууме. После выдержки на воздухе в течение нескольких дней предварительно термолизованные образцы резита теряли способность к горению. По-видимому, это связано с происходящим в это время процессом релаксации напряжения, возникшего в свежетермолизованном резите. Таким образом, на наш взгляд, спецификой высокотемпературной деструкции резита является отсутствие в ней стадии вырожденного разветвления, связанной с распадом перекиси, и наличие линейного обрыва перекисных радикалов, что не свойственно для обычных процессов окисления углеводородов в жидкой фазе.

При современном состоянии сведений о высокотемпературном окислении резита можно выдвинуть только предположительную схему его окисления. С нашей точки зрения, в этой схеме определенную роль могут играть реакции:

- 1) $\sim Ar—CH_2—Ar \sim + O_2 \rightarrow \sim Ar—\dot{C}H—Ar \sim$ (инициирование),
- 2) $\sim Ar—CH_2—Ar \sim + O_2 \rightarrow \sim Ar^{\cdot} + \sim ArCH_2O^{\cdot} 2$ (инициирование),
- 3) $\sim Ar—\dot{C}H—Ar + O_2 \rightarrow \sim Ar—CH—Ar \sim$ (продолжение цепи),
- 4) $\sim Ar—CH—Ar \sim \xrightarrow{\dot{O}_2} \sim Ar—C(=O)\backslash OH + Ar \sim$ (распад радикала),
- 5) $\sim Ar^{\cdot} + O_2 \rightarrow \sim ArO^{\cdot} 2$ (продолжение цепи),
- 6) $\sim Ar—CH—Ar \sim + Ar \sim \xrightarrow{\dot{O}_2} \text{комплекс}$ (гибель радикалов).

Следует заметить, что в процессе термоокислительной деструкции не происходит накопления продуктов, оказывающих стабилизирующее влияние на него. В противном случае выражение для скорости окисления должно было бы быть иным, чем (1). В нем должен был бы быть член, учитывающий автоторможение процесса окисления.

Выводы

1. Изучались кинетические закономерности термоокислительной деструкции фенолоформальдегидного резита при 350—400°. Установлено, что вначале процесс протекает нестационарно, а затем стационарно. Для последнего случая определена зависимость скорости термовесовых потерь от количества резита и от давления кислорода. Определена энергия активации процесса.

2. Изучалось влияние исходного состояния резита на скорость его окисления. Найдено, что резит, предварительно подвергнутый термолизу в вакууме при 350—400°, окисляется быстрее, чем нетермолизованный резит. При этом кинетические закономерности сохраняются прежними.

Наблюдалось, что при определенных условиях (термолизованный резит свежего приготовления) окисление термолизованного резита переходит в горение.

3. Найдено, что начальная скорость термовесовых потерь практически не зависит от давления кислорода при 0—0,6 ат и резко зависит при давлении кислорода выше 0,6 ат. Данна вероятностная трактовка указанного явления.

4. Предложено объяснение полученным кинетическим результатам, которое базируется на особенностях процессов высокотемпературного окисления и структуры фенолоформальдегидного резита.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Jackson, R. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2163, 1964.
2. С. Накамура, Корё кагаку дзасси, 59, 453, 1959.
3. R. T. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1117, 1965.
4. R. T. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 7, 103, 1963.
5. R. T. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 7, 171, 1963.
6. R. T. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1107, 1965.
7. R. T. Conley, Proceedings of the Battelle Symposium on Thermal Stability of Polymers, Columbus, Ohio, pp. E 41—68, 1963.
8. R. T. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1757, 1963.
9. R. T. Conley, S. Strauss, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2759, 1965.
10. Lee Lin-p-Huang, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1981, 1965.
11. G. F. Heron, Conference on High Temperature Resistance and Thermal Depradation of Polymers, Monograph 13, Plastics and Polymer Group Society of Chemical Industri, London, 1961, p. 475.
12. K. Ouchi, H. Honda, Fuel, 38, 429, 1959.
13. S. Madorsky, S. Strauss, WADC Technical Report, 1959, p. 59.
14. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционно-способности, Изд-во АН СССР, 1958.
15. Н. М. Эммануэль, З. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965, стр. 86.
16. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 105.
17. Э. А. Блюмберг, А. Д. Молиевский, Н. М. Эммануэль, Докл. АН СССР, 136, 1130, 1960.
18. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
19. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 240, 268, 278.

THERMOOXIDATION OF PHENOLFORMALDEHYDE RESITE IN ISOTHERMIC CONDITIONS

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

Summary

Thermooxidation degradation of phenolformaldehyde resin studied at 350—400° C depends on such factors as oxygen pressure, temperature and particles dimention. The mathematical description of the process on stationary region has been given. Products of degradation are studied by chromatography, ESR and infrared spectroscopy. Probable scheme of thermooxidation has been given.