

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ
ФЕНОЛЬНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ НОВОЛАЧНЫХ СМОЛ
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ С ПОМОЩЬЮ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

В. И. Кураченков, В. М. Петраков, Л. А. Игонин

Как известно, структура и механизм отверждения фенольно-формальдегидных смол являются предметом довольно интенсивных исследований. К решению этой проблемы все шире привлекаются современные физические и физико-химические методы, в том числе и метод дифференциального-термического анализа (ДТА) [1—6]. В данной работе для изучения процесса отверждения новолачных фенольно-формальдегидных смол гексаметиленететрамином (ГМТА) впервые использован метод ДТА под давлением.

ДТА под давлением имеет ряд методических преимуществ (монолитный образец, отсутствие выделения летучих), кроме того, наличие еще одного независимого параметра (внешнее давление) значительно расширяет возможности метода.

Прибор для ДТА под давлением в основном соответствовал прибору, использованному в работе [7], и позволял производить измерения в области температур 20—400° и давлении до 5000 кГ/см². Эталонная термопара и термопара для измерения температуры образца были помещены в блок. Скорость нагрева образца составляла 3 град/мин, чувствительность дифференциальной термопары изменялась от 100 до 1500 мкв на шкалу самописца (1,45—22°). Для наложения давления на образец использовали машину ДВФ-3 [8], точность поддержания давления составляла ±0,5%.

Для исследований использовали промышленную новолачную смолу К-18, очищенную от низкомолекулярных примесей молекулярной дистилляцией. Для опыта смолу тщательно измельчали и смешивали с 10% ГМТА. Навеску около 1 г помещали в ячейку ДТА, затем накладывали заданное давление и включали нагрев. Полученные при этом термограммы показаны на рис. 1 и 2.

На термограмме новолачной смолы, снятой без давления (рис. 1), не наблюдается никаких пиков, вплоть до температуры 370°. В том случае, когда для исследования использовали смолу К-18, не подвергнутую молекулярной дистилляции, на термограмме появляется небольшой эндотермический пик при 45°, обусловленный, по-видимому, наличием фенола, присутствующего в смоле в количестве до 7%.

На термограмме ГМТА, снятой под давлением (без давления он возникает), не обнаруживается никаких тепловых эффектов вплоть до температуры 250°, когда наблюдается его термический распад.

На термограмме, полученной для смеси смолы К-18 с ГМТА (рис. 1), отчетливо обнаруживается экзотермический пик при 120—160° (пик I), появление которого, как известно, обусловлено взаимодействием смолы с ГМТА с образованием полиоксибензиламинов.

Существенные изменения в характере термограмм наблюдаются при проведении ДТА под давлением (рис. 2). На термограммах как чистой смолы, так и ее смесей с ГМТА появляется небольшой экзотермический пик при 50°, связанный с уплотнением порошкообразного материала при его размягчении и возникающим в этом случае небольшим саморазогревом. Положение этого пика мало зависит от давления и он исчезает при высоких давлениях 3000—5000 кГ/см², когда уплотнение материала происходит до его размягчения.

Весьма интересно появление нового экзотермического пика в области температур 230—260° (пик II) и одновременное уменьшение пика I, соответствующего реакции образования полиоксибензиламинов. Новый пик II появляется уже при давлениях около 25 кГ/см², и площадь его постепенно

пенно возрастает с увеличением давления, достигая максимальной величины при давлениях порядка 3000—4000 кГ/см², когда пик I практически исчезает. Температуры начала циклов I и II с увеличением давления несколько смещаются в область более высоких.

Для выяснения природы пика II смесь новолачной смолы с ГМТА нагревали в ячейке прибора для ДТА под давлением 3000—4000 кГ/см² до 200°, т. е. проходили область экзотермического пика I. Затем образец охаждали до комнатной температуры при сохранении заданного исходного

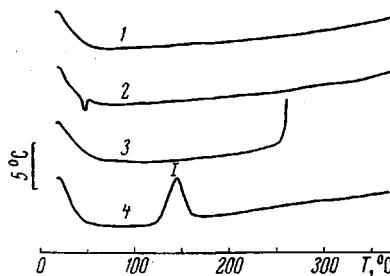


Рис. 1. Термограммы новолачной смолы при атмосферном давлении:
1 — очищенная; 2 — неочищенная новолачная смола при нормальном давлении;
3 — гексаметиленететрамин под давлением 100 кГ/см²; 4 — смесь новолачная смола + 10% ГМТА при нормальном давлении

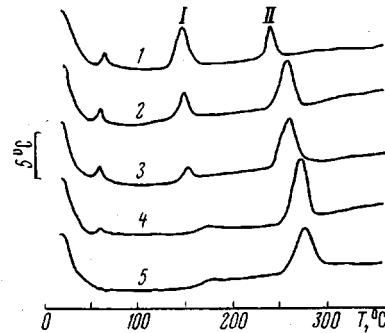


Рис. 2. Новолачная смола с 10% ГМТА под давлением: 1—100; 2—500; 3—1000; 4—3000; 5—5000 кГ/см²

давления и снова снимали кривую ДТА, но уже при давлении 100 кГ/см². В этом случае на термограмме снова появлялся экзотермический пик I. Изучение методом ИК-спектроскопии расходования ГМТА в реакции с новолачной смолой при проведении ДТА под разными давлениями показало, что как пик I, так и пик II связаны с вступлением в реакцию ГМТА. Повышение давления подавляет реакцию образования полиоксибензиламинов, при давлениях 3000—4000 кГ/см² ГМТА сохраняется в образце без изменения до температурной области пика II, при прохождении которой он полностью вступает в реакцию.

Таким образом, реакция взаимодействия новолачной смолы с ГМТА, протекающая при 120—160° с образованием полиоксибензиламинов, может быть полностью заторможена высоким внешним давлением. В этом случае взаимодействие ГМТА со смолой осуществляется при значительно более высоких температурах (240—260°) с образованием полностью отверженного продукта, механические свойства которого соответствовали свойствам резина. Механизм отверждения новолачной смолы с помощью ГМТА в условиях высокого внешнего давления требует дальнейшего изучения, однако можно полагать, что в этом случае он будет существенно отличаться от механизма отверждения в обычных условиях, т. е. при температурах порядка 160° и давлениях 200—300 кГ/см². Некоторые данные позволяют считать, что в этом случае распад молекулы ГМТА, по-видимому, происходит по радикальному механизму.

Выводы

- Показана возможность применения дифференциального-термического анализа под давлением для исследования процессов отверждения фенольно-формальдегидных смол новолачного типа.
- При наложении давления отмечено появление нового экзотермического пика в области температур 230—260°. Повышение давления подав-

ляет первую стадию процесса отверждения при 120—160° вплоть до ее полного исчезновения при давлениях 3000—4000 кГ/см² и способствует развитию второй стадии при 230—260° с образованием отверженных продуктов резольного типа.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
7 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Равич, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 90, 391, 1953.
2. I. Nakamura, K. Atlas, Proceedings of the Fourth Conference on Carbon, Buffalo, New York, 1960, 625.
3. J. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 64, 392, 1961.
4. I. I. Millone, Plastics, 29, 81, 1964.
5. В. А. Попов и др., Пласт. массы, 1964, № 5, 15.
6. R. Burns, E. Oggel, J. Materials Sci., 1967, № 2, 72.
7. Р. Балтенас, Диссертация, 1965.
8. Л. А. Игонин, Е. Е. Глухов, Приборы и стенды, 1956, № П56-518, 3.

УДК 678.01:54:678.674

О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов,
Л. А. Беридзе, С. Н. Салазкин*

Целью настоящей работы являлось изучение термической стойкости ряда полиарилатов различного химического строения методом ТГА. Исследование проводили на электронных термовесах фирмы «DAM» (Франция) в атмосфере гелия при нагревании образца со скоростью 5 град/мин на на-весках 20 мг*.

Исследованные полиарилаты были синтезированы взаимодействием хлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов в инертной среде в растворе в соловоле или α -хлорнафталине, за исключением полиарилата себациновой кислоты, полученного поликонденсацией в расплаве. В таблице приведены условия синтеза этих полимеров и вязкость их растворов в трикрезоле. Они обладают аморфной структурой, кроме полиарилата диана, который кристалличен.

На рис. 1,а изображены кривые ТГА полиарилатов на основе фенолфталеина (ФФ) и различных дикарбоновых кислот. Из рисунка видно, что в случае ароматических дикарбоновых кислот все рассматриваемые нами полиарилаты имеют температуру начала потери веса 350—360° и разлагаются с малой скоростью, теряя до начала интенсивного разложения при 460—470° лишь 2—3% веса. Потери веса при нагревании до 900° достигают ~50%. Небольшое относительное понижение температуры интенсивного разложения и уменьшение коксового остатка наблюдается у полиарилата на основе изофталевой кислоты. Введение в полимерную цепь алифатической дикарбоновой кислоты значительно понижает как температуру начала потери веса (до 330°), так и температуру интенсивного разложения (до 380°); выход же коксового остатка у этого полимера понижается до 20%.

* Ранее термостойкость некоторых из этих полиарилатов изучали при их изотермическом нагревании в вакууме и на воздухе по газовыделению и потере веса [1—4] или методами ДТА и ТГА на воздухе при высокой скорости нагревания образца (17 град/мин) [5].