

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА  
И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЗОЛА  
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ  
ПРОДУКТА ЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ**

*A. A. Берлин, |A. П. Фирсов|, B. B. Яркина,  
A. П. Петрова*

Многие вопросы, касающиеся взаимосвязи между строением сетчатых полимеров и их термоокислительной стойкостью, до настоящего времени остаются невыясненными. Согласно одной из существующей точек зрения [1] сетки характеризуются микрогетерогенностью, т. е. в реальных сетчатых полимерах небольшие по размерам участки правильной сетчатой структуры сочетаются с микрообластями, в которых сеточная структура нарушена, попадаются захваты и переплетения цепей без образования химической связи. Эти дефектные микрообласти оказывают существенное влияние на физико-механические свойства резитов [2]. Можно предположить, что указанные дефекты наиболее подвержены термо- и термоокислительной деструкции.

Обычно фенольноформальдегидный резит получают отверждением полидисперсного резола. Вследствие этого маловероятно, что процесс сеткообразования протекает достаточно полно с исчерпанием всех функциональных групп. Можно ожидать, что сужение молекулярно-весового распределения (МВР) и уменьшение среднего молекулярного веса отверждаемого резола будет способствовать более полному отверждению и уменьшению дефектности образуемой сетки. В литературе этот вопрос специально не был рассмотрен.

Целью данной работы является выяснение влияния полидисперсности и величины среднего молекулярного веса резола на термоокислительную стойкость продукта его отверждения.

**Методика эксперимента**

Фракционирование резола проводили дробным осаждением водой из ацетонового раствора. Были использованы четыре фракции резола с молекулярными весами (определенено методом обратной эбулиоскопии): 770, 600, 430, 210.

Отвержение резола проводили при 180° в течение 3 час. в вакууме. Термоокислительную деструкцию изучали термогравиметрически при давлении кислорода 760 мм рт. ст.

Проводили также сравнение термоокислительной стойкости образцов резита, полученных при отверждении указанных фракций резола и нефракционированного резола со среднечисленным молекулярным весом, равным 300.

**Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 представлены термогравиметрические данные для образцов резита, полученных при отверждении резола различного молекулярного веса. Как видно из этих данных, сужение МВР приводит к существенному замедлению разложения резита. Так образец резита, полученного из полидисперсного резола и резола с  $\bar{M}_n = 770$ , теряет в весе 40% при 350° за 3—4 мин., а образец резита, полученного из фракции с  $\bar{M}_n = 350$ , — за 60 мин. Молекулярный вес влияет на стойкость резита лишь в определенном интервале величин. Так заметно различие в термоокислительной стойкости образцов резита, существенно отличающихся по молекулярному весу, термоокислительная же стойкость образцов резита, полученных из фракций 1 и полидисперсного, оказалась практически одинаковой. Исходя из этого, можно предположить, что только при достаточно низких молекулярных весах отверждаемого резола достигается подвижность молекул, обеспечивающая наиболее полное отверждение. Следует отметить, что на

термическую деструкцию резита в вакууме молекулярные веса отверждаемых резолов оказывают значительно меньшее влияние (рис. 2). При других изученных температурах влияние молекулярно-весового распределения и молекулярного веса было аналогично. Обнаруженное влияние МВР и молекулярного веса отверждаемого резола на термоокислительную стойкость резита можно выразить количественно. В работе [3] нами

было показано, что в случае термоокислительной деструкции необесфенолленного резита процесс окисления можно разделить на два участка: на-

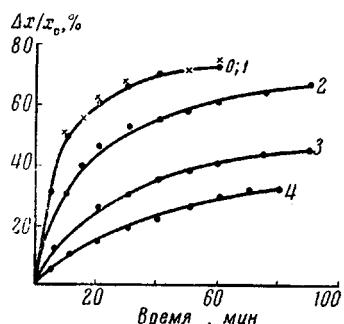


Рис. 1. Термогравиметрические кривые для образцов резита при  $350^\circ$ ,  $P_{O_2} = 1$  атм

Фракции резола с  $M = 770$  (1); 560 (2); 210 (3); 0 — полидисперсный резол

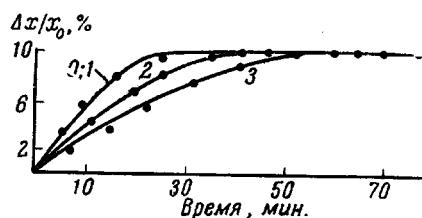


Рис. 2. Термогравиметрические кривые для отвержденных фракций резола при  $350^\circ$  в вакууме:

0, 1 — полидисперсный резол, фракция 1,  
2 — фракция 2, 3 — фракция 4

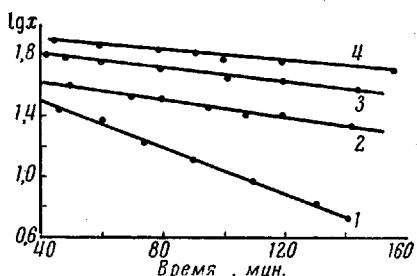


Рис. 3. Логарифмическая кривая весовых потерь резита при  $350^\circ$  и  $P_{O_2} = 1$  атм

1 —  $M = 770$ , 2 — 560, 3 — 350, 4 — 210

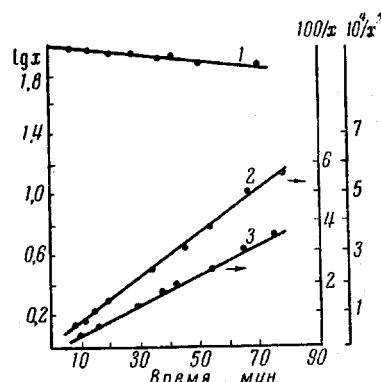


Рис. 4. Графическое определение порядка деструкции по приведенному количеству резита  $350^\circ$ ,  $P_{O_2} = 1$  атм; резольные фракции 4 (1); 3 (2) и 1 (3)

чальный — нестационарный и последующий — стационарный. При этом в интервале температур  $300—400^\circ$  основная часть разложения происходила в стационарный период окисления, скорость разложения в этом случае определяется выражением

$$-\frac{dx}{dt} = k_{\text{эфф}} x P_{O_2},$$

где  $k_{\text{эфф}}$  — эффективная константа скорости,  $x$  — количество резита в данный момент времени,  $P_{O_2}$  — давление кислорода.

При термоокислительной деструкции исследуемых образцов резита большая часть весовых потерь приходится на нестационарный, более интенсивный период разложения, хотя наблюдается также два аналогичных участка разложения. Во всех случаях стационарная скорость термовесовых потерь описывается вышеупомянутым уравнением (рис. 3, на котором данные рис. 1 представлены в координатах  $\lg x - \tau$  при постоянном давлении кислорода 1 атм).

Теоретическая трактовка этого уравнения была дана в работе [3].

В то же время кинетика начального нестационарного периода термоокислительной деструкции изученных образцов резита существенно зависит от МВР и среднего молекулярного веса отверждавшегося резола. Обработка экспериментальных данных показала, что в этом случае скорость весовых потерь описывается более сложным кинетическим выражением. Эмпирически найдено, что при постоянном давлении кислорода оно имеет вид

$$-\frac{dx}{dt} = k_{\text{эфф}} x^n,$$

где  $k_{\text{эфф}}$  — эффективная константа скорости разложения,  $n$  — порядок деструкции по резиту, зависящий от молекулярного веса отверждаемого резола. Это видно из рис. 4, на котором в одном случае экспериментальные данные вполне удовлетворительно описываются в координатах  $\lg x - \tau$ , что свидетельствует о первом порядке разложения по резиту (кривая 1,  $M = 210$ ), в другом — в координатах  $1/x - \tau$ , что указывает на второй порядок разложения по резиту (кривая 2,  $M = 430$ ), в третьем — в координатах  $1/x^2 - \tau$ , что соответствует третьему порядку разложения по резиту (кривая 3,  $M = 870$ ).

Отсутствие единого кинетического выражения для нестационарной начальной области окисления образцов резита, полученных при отверждении резолов различного молекулярного веса и МВР, и наличие такового для стационарной области можно объяснить следующим образом.

В начальный период окисления резита, по-видимому, существенную роль играют микродефекты в его структуре, которые в наибольшей степени подвержены деструкции по сравнению с правильно сформированными сетчатыми структурами. В зависимости от молекулярного веса и МВР отверждаемого резола резит может содержать в себе микродефекты различного строения и содержания. Сужение МВР резола должно уменьшить число дефектов в резите и как следствие этого привести к уменьшению его термоокислительной деструкции в начальный нестационарный период, что и наблюдается на опыте (рис. 1). Можно ожидать также, что уменьшение среднего молекулярного веса отверждаемого резола способствует получению резита с меньшим числом дефектов и менее подверженного окислению в нестационарный период, что также наблюдается на опыте. Изменение эффективного порядка реакции разложения резита в начальной стадии отражает влияние на окислительную деструкцию его дефектной структуры. В последующий стационарный период термоокислительной деструкции резита дефекты заметной роли, по-видимому, не играют и разложению подвергаются правильно сформированные сетчатые агрегаты. Вследствие этого и кинетическое выражение для скорости термоокислительной деструкции оказывается общим для образцов резита различного происхождения.

### Выходы

1. Изучено влияние молекулярно-весового распределения (МВР) и молекулярного веса отверждаемых резольных фракций на термоокислительную стойкость продуктов отверждения в интервале температур 300—400° и давлении кислорода  $P_o$  — 760 мм рт. ст.

2. Показано, что с уменьшением молекулярного веса отверждаемых фракций резола повышается термоокислительная стойкость резита.

3. Найдено, что в начальный нестационарный период проявляется наиболее отчетливо различие в термоокислительной стойкости отверженных фракций резола. Высказано предположение, что указанное различие связано с окислением в начальный период микрообластей дефектной структуры.

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

Поступила в редакцию  
11 IX 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, Б. А. Каргин, Л. И. Голубенкова, Ж. физ. химии, 30, 2656, 1956; 31, 27, 1957.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэтилакрилаты, изд-во «Наука», 1967.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 93, 311, 1953.
- А. А. Берлин, А. П. Фирсов, В. В. Яркина, Высокомолек. соед., А9, 2157, 1967.

УДК 66.095.26:678.744

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ АЛЛИЛКАПТАКСА

*Б. Д. Саидов, А. С. Банк, М. А. Аскаров,  
Г. В. Леплянин*

Исследование полимеризации аллильных соединений и их влиянию на кинетику превращения виниловых мономеров посвящен ряд работ [1, 2]. Однако в литературе имеется мало сведений по полимеризации мономеров с аллильными добавками при химическом инициировании до глубокой степени конверсии. В настоящей работе проведено изучение глубокой полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе в присутствии аллилкаптакса (АК) при инициировании динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК).

### Экспериментальная часть

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом [3] при 50 и 60°; в качестве затворной жидкости использовали глицерин. MMA многократно промывали 5–10%-ным раствором NaOH, водой, затем сушили хлористым кальцием и перегоняли при небольшом разряжении, т. кип. 61°/200 мм.

АК (S-аллилкаптакс) получен по известной методике [4] действием бромистого аллила на спиртовой раствор калиевой соли каптакса; после очистки имел т. кип. 154–156°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,6630; содержание азота: найдено, %: 6,63, 6,83; вычислено 6,75%.

Каптакс (бензтиазолтион-2) перекристаллизовывали из воды, т. пл. 175°. ДАК очищали перекристаллизацией из спирта, т. пл. 103°; количество ДАК  $2,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л. ПММА дважды переосаждали из бензола петролейным эфиром и сушили в вакууме при 25°. Молекулярный вес ПММА определяли вискозиметрически по формуле  $[\eta] = 0,835 \cdot 10^{-4} M^{0.73}$ .

### Результаты и их обсуждение

Полимеризация MMA в присутствии АК как в начальной стадии, так и при высокой степени конверсии протекает с значительным понижением скорости. Как видно из рис. 1, увеличение концентрации АК от 2,7 до 9,44 мол. % ведет к уменьшению скорости полимеризации на всем участке превращений.

Так как замедление полимеризации реализуется при взаимодействии аллильной группы с растущим концом цепи без участия двойной связи с образованием рекомбинирующих радикалов, скорость реакции обрыва цепи возрастает. Относительная подвижность молекул АК при возраста-

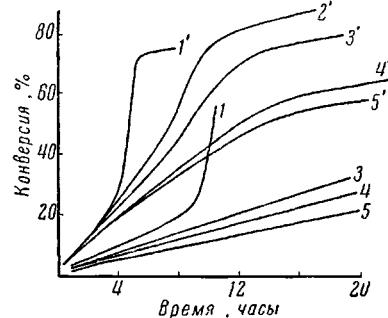


Рис. 1. Полимеризация MMA в присутствии АК при 50 (1–5) и 60° (1'–5'); 1, 1' — без замедлителя; 2, 2' — 1,44; 3, 3' — 2,70; 4, 4' — 4,97; 5, 5' — 9,43 мол. % АК