

6. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., А11, 300, 1969.
 7. G. Smets, W. Van Rillaer, J. Polymer Sci., A2, 2417, 1964.
 8. Г. С. Колесников, А. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 1807, 1965.
 9. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Л. К. Бурыкина, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 118.
 10. Г. С. Былина, Л. К. Бурыкина, Ю. А. Ольдекоп, Высокомолек. соед., Б12, № 10, 1970.
 11. E. W. Abrahamson, H. Linschitz, Analyt. Chem., 24, 1355, 1952.
-

УДК 678.6.665.521.9:543.226

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОНИЗАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗИТА И ФЕНОФОРМОЛИТА

*С. Р. Рафиков, В. М. Невский, Э. А. Яценко,
Ф. И. Трунина, В. Г. Гуцалюк*

Окисление фенолформальдегидных резитов при температурах 300—380° сопровождается уменьшением их веса [1, 2]. Резит, прогретый в вакууме при 350—400°, содержит большее количество парамагнитных частиц и окисляется быстрее, чем исходный [2, 3].

Известно, что концентрация парамагнитных частиц при карбонизации фенольных смол [4], как и других углеродистых веществ [5], проходит через максимум при температурах выше 500°. Поэтому представлялось интересным проследить влияние концентрации свободных радикалов на окисление карбонизатов, полученных из фенольных смол в более широком интервале температур.

Экспериментальная часть

Резольная фенолформальдегидная смола получена конденсацией фенола с формальдегидом при мольном соотношении 6:7 в присутствии 1%-ного водного раствора аммиака в качестве катализатора. Смолу отверждали нагреванием при 160° в течение 3 час. По данным элементного анализа резит содержал: С 75,5%, Н 6,0% и О 18,5% (по разности). Феноформолит — тройной сополимер фенола, формальдегида и крекинг-остатка — получен по методу [6, 7] и отвержен нагреванием с 10% уротропина в течение 3 час. при 160°; степень отверждения 85%.

Образцы карбонизатов получали в кварцевой пробирке. Перед карбонизацией навеску исходного резита (200 мг) откачивали при 200° в вакууме 10^{-4} мм в течение 1 часа для удаления низкомолекулярных примесей и адсорбированных кислорода и воды. Затем образец нагревали до требуемой температуры со скоростью 2,5 град/мин и охлаждали до комнатной температуры в вакууме.

Термоокислительную деструкцию карбонизатов изучали на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдей». Образцы нагревали на платиновых тарелочках со скоростью 4,2 град/мин в атмосфере воздуха.

Образцы окисленных резита и карбонизатов получали нагреванием в воздушном термостате при 320° (температура максимума на термогравиметрической кривой) в течение 1 часа.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301. В качестве эталона применяли дифенилпикрилгидразил.

ИК-спектры регистрировали на спектрографе UR-20. Образцы прессовали с бромистым калием в соотношении 1:235.

Результаты и их обсуждение

По характеру термогравиметрических кривых изученные карбонизаты можно разбить на две группы: низкотемпературные (полученные при температурах ниже 700°) и высокотемпературные (полученные при более высоких температурах). Термоокисление карбонизатов первой группы протекает в две стадии. Термоокислительному распаду этих кар-

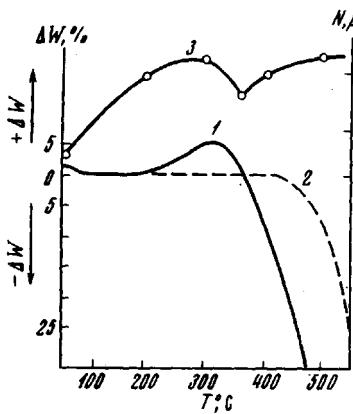


Рис. 1

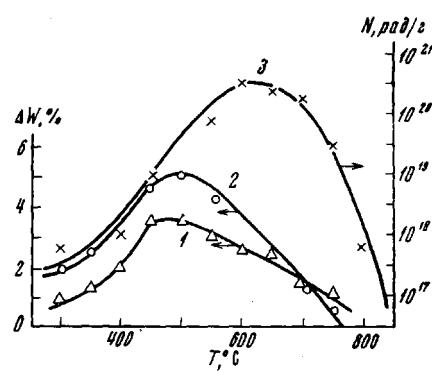


Рис. 2

Рис. 1. Кривые изменения веса (W) и концентрации парамагнитных частиц (N) карбонизатов. Карбонизаты получены из фенолформальдегидного резита при 500° в вакууме (1), при 800° (2) и изменении концентрации ПМЧ в первом карбонизате (3)

Рис. 2. Влияние температуры карбонизации на термоокислительную стабильность и содержание ПМЧ в карбонизатах. Максимальное увеличение веса, зафиксированное дериватографом для:

1 — феноформолита, 2 — фенолформальдегидного резита, 3 — концентрация ПМЧ в исходных образцах карбонизатов феноформолита

бонизатов предшествует стадия бурного поглощения кислорода и увеличения веса (рис. 1); максимальный прирост веса наблюдается у образцов, полученных при температурах карбонизации около 500° (рис. 2). Для одного из таких образцов были измерены концентрации парамагнитных частиц при нагревании его в резонаторе радиоспектрометра до 500° . Оказалось, что кривая изменения концентрации парамагнитных частиц и термогравиметрическая кривая симбатны в интервале температур 200 — 350° . Обе кривые проходят через максимум при температурах 300 — 320° (рис. 1).

В результате окисления карбонизата, полученного при 500° , в ИК-спектре (рис. 3) появляются полосы поглощения гидроксильной (3400

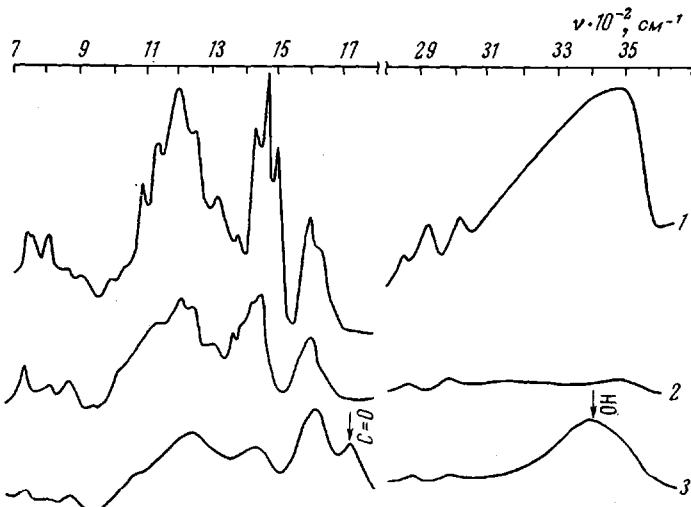


Рис. 3. ИК-спектры фенолформальдегидного резита и его карбонизата:

1 — исходный резит, 2 — карбонизат, полученный при 500° , 3 — тот же карбонизат, окисленный при 320° на воздухе

см^{-1}) и карбонильной (1720 см^{-1}) групп. В ИК-спектрах высокотемпературных карбонизатов, подвергнутых окислению, эти полосы не обнаружены.

Способность низкотемпературных карбонизатов к окислению при относительно низких температурах можно связать с высокими концентрациями свободных радикалов, которые образовались в них в процессе деструкции.

Выводы

1. Показано, что термоокислительному распаду низкотемпературных карбонизатов, полученных из фенолформальдегидного резита и тройного сополимера фенола, формальдегида и крекинг-остатка, предшествует окисление с увеличением веса образца в результате образования кислородсодержащих групп. Максимальное увеличение веса наблюдается при температуре $300-320^\circ$.

2. Обнаружено, что центрами окисления являются парамагнитные частицы, образующиеся при карбонизации.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
14 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Е. Героц, Экспресс-информация, Синтетические высокомолекулярные соединения, 1961, № 3.
- А. А. Берлин, В. В. Яркина, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А10, 2157, 1968.
- А. А. Берлин, В. В. Яркина, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А10, 1913, 1968.
- В. Г. Гуцалюк, Э. А. Яценко, Е. В. Холина, В. М. Невский, Д. К. Салтыбаев, Пласт. массы, 1967, № 7, 30.
- Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
- С. Р. Рафикова, А. А. Берлин, В. Г. Гуцалюк, Д. К. Салтыбаев, Авт. свид. № 203219, Бюлл. изобретений, 1967, № 20.
- Д. К. Салтыбаев, Диссертация, 1966.

УДК 541.64:678.64:536

ТОРМОЗЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КОН НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВ

Е. Г. Атовмян, Е. С. Арutiюнян, А. Ф. Луковников

В работе [1] было показано, что небольшие добавки щелочей и других неорганических оснований тормозят деполимеризацию сополимера триоксана с диоксоланом (СТД) при термоокислительной деструкции. В этой же работе было показано, что еще до начала деполимеризации наблюдается сильное уменьшение молекулярного веса и накопление перекисей в полимере. Был сделан вывод о том, что деполимеризация является следствием окислительного расщепления макромолекул. Поэтому представилось интересным более подробно исследовать влияние щелочей на термоокислительную деструкцию СТД с точки зрения общей теории ингибиции.

Для исследования был взят сополимер триоксана с 5 вес.% диоксолана, полученный на эфирате трехфтористого бора в качестве катализатора. Полимер был предварительно очищен путем переосаждения из раствора в диметилформамиде и тщательно отмыт. Молекулярный вес полимера составлял $\sim 30\,000$. Добавки КОН вводили смачиванием порошка полимера спиртовым раствором щелочи и последующим удалением растворителя в вакууме. Концентрацию щелочи в полимере определяли титрованием водной вытяжки. Окисление полимера проводили в запаянных ампулах, заполненных кислородом и помещенных в термостат. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$.