

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 11

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗИТА

*A. A. Берлин, Р. М. Асеева, К. Альманбетов,
О. А. Мочалова, И. Я. Слоним*

За последние годы достигнуты значительные успехи в установлении структуры отверженных фенолформальдегидных полимеров (ФФП) и исследовании реакций, приводящих к ее образованию.

Экспериментальные данные, полученные с помощью различных физических и физико-химических методов исследования, способствовали развитию представлений, согласно которым ФФП сетчатого строения состоят из макромолекул с редким расположением поперечных химических и большим числом физических связей. При этом многие исследователи склоняются к мнению о том, что в резите не реализуется «бесконечная» пространственная сетка.

Электронно-микроскопические исследования резитов, свидетельствующие о наличии глобулярных образований и агрегатов, а также наблюдающиеся физико-механические свойства материалов на основе ФФП не противоречат этим воззрениям.

Несмотря на успехи в исследовании ФФП, количественной оценке структурных параметров резитов и их связи со свойствами посвящено очень мало работ. В известной степени это обусловлено сложностью состава полимеров, а также ограничениями в методах анализа, накладываемыми неплавкостью и нерастворимостью резитов.

Цель настоящей работы — определение структурных параметров ФФП, отверженных гексаметилентетрамином, и установление влияния некоторых добавок на формирование пространственной сетки резита.

Экспериментальная часть

Исходный ФФП, полученный конденсацией фенола и формальдегида в присутствии HCl в качестве катализатора, был подвергнут фракционированию методом дробного осаждения при температуре $20^\circ \pm 0,1$ из 4%-ного раствора в ацетоне петролейным эфиrom. После разделения на девять фракций 1—3, 4—6, 7—9 последние были объединены (I—III) и переосаждены из ацетонового раствора водой. Характеристики исходного полимера и фракций представлены в табл. 1. Молекулярный вес определяли методом криоскопии в диоксане. Изомерный состав оценивали по спектрам ЯМР высокого разрешения, снимаемым при 68° для 30%-ных растворов полимера в спектроскопически чистом ацетоне на приборе ЦЛА на частоте 60 МГц [1].

Химические сдвиги протонов CH_2 -групп, находящихся в различных положениях относительно гидроксильных групп соседних фенольных ядер, определяли по расстоянию от сателлита C^{13} в слабом поле сигнала ацетона, для которого $\delta = 3,12$ м.д. [2]. Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан. Расчет изомерного состава полимера и фракций проводили аналогично [2, 3].

Содержание *n,n'*-изомеров в наиболее высокомолекулярной фракции в связи с недостаточно четким разрешением ее спектра ЯМР было оценено с помощью ИК-спектроскопии [4].

ФФП отверждали гексаметилентетрамином (при весовом соотношении 100 : 15) при 180° в течение 3 час.

Для определения плотности пространственной сетки резита образцы измельчали, отбирали фракции 100—150 меш и вакуумировали ($\sim 10^{-3}$ мм) при 120° в тече-

ние 5 час. Плотность пространственной сетки резита определяли методом равновесной сорбции паров ацетона при $20 \pm 0,1^\circ$, используя для расчета преобразованное уравнение Флори [5]. Изотермы сорбции полимером паров растворителя определяли с помощью термостатируемой вакуумной установки с пружинными весами типа Мак-Бена. Навеска образца составляла 150 мг. Для достижения равновесия сорбции образцы выдерживали 48 час. В работе изучали действие полифенилацетилена, активированного термообработкой в аргоне при 400° в течение 6 час. и ферроцена. Термолизованный полифенилацетилен (ПФАТ) имел среднечисленный молекулярный

Таблица 1

Характеристика фенолформальдегидного полимера и резита

Фракция, №	Содержание, вес. %	Т. размягч., $^\circ\text{C}$	\bar{M}_n	Изомерный состав			Число физических и химических связей	\bar{M}_c расчитано	\bar{M}_c экспериментально	χ	$\sigma_{\text{изг}}, \text{kG}/\text{см}^2$
				o, o'	o, n'	n, n'					
Исходный полимер	100	70	500	12	55	33	4	133	80	1,83	570
	25	112	620	78	78	22	4	162	73	1,96	920
	II	30	78	400	6	68	26	4	109	66	2,10
III	30	—	350	7	64	29	3	36	66	2,32	680
							4	83			
							7	47			

вес 1400, концентрацию парамагнитных центров $9 \cdot 10^{18}/1 \text{ г}$ и температуру размягчения $180-185^\circ$. Ферроцен (т. пл. $173,5-174,0^\circ$) был перекристаллизован из метанола.

Добавки в количестве 1–5 вес. % на 100 вес. ч. полимера смешивали в вибромесителе с ФФП и отвердителем в течение 25 мин., и затем полученную композицию отверждали при 180° 3 часа. Образцы размером $4 \times 10 \times 15 \text{ мм}$ для измерения прочности при статическом изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ получали в соответствии с методикой, описанной ранее [6]. Данные $\sigma_{\text{изг}}$ представляют усредненные результаты измерений пяти – десяти образцов.

Результаты и их обсуждение

Исследуемый фенолформальдегидный продукт представляет собой смесь олигомеров, отличающихся не только молекулярным весом, но и изомерным составом (табл. 1). Фенольное ядро имеет три реакционноспособных центра (два — в *ortho*- и одно — в *para*-положении к гидроксильной группе), поэтому при взаимодействии фенола с формальдегидом образуются продукты различного изомерного состава. Изомерный состав фенолформальдегидных олигомеров, т. е. содержание o,o' -, o,n' -, n,n' -структурных единиц, зависит от типа катализатора и условий синтеза [4].

Типичный спектр ЯМР высокого разрешения новолачного ФФП приведен на рис. 1. Интерпретация спектра проведена на основании работ [2, 3]. Резонансные пики с химическим сдвигом 3,77, 3,92 и 4,00 м.д. отнесены к протонам метиленовой группы, находящейся в n,n' -, o,n' -, o,o' -положении к гидроксильным группам соседних фенольных ядер соответственно. Мультиплет с центром $\delta = 6,84$ м.д. дают протоны ароматического кольца. Сигнал в области 8,0–8,7 м.д. принадлежит протонам гидроксильных групп.

При рассмотрении ЯМР-спектров фракций ФФП можно заметить тенденцию к уменьшению содержания o,o' -изомеров по мере увеличения молекулярного веса олигомера. Однако в целом содержание таких изомеров относительно невелико.

Полидисперсность, а также различие в изомерном составе отдельных компонентов сказываются на формировании пространственной сетки резита.

Для количественной оценки сетки наиболее приемлемым является метод равновесного набухания полимеров в парах растворителей, предложен-

женный Флори [7]. Применимость этого метода к жесткоцепным полимерам была показана в работах [5, 8, 9]. Равновесная сорбция паров растворителей сетчатым полимером может быть описана уравнением

$$\ln a_1 = \ln v_1 + v_2 + \chi v_2^2 + \frac{\rho V^0}{M_c} \langle a \rangle_0^2 \left(v_2^{\frac{1}{f}} - \frac{2}{f} v_2 \right), \quad (1)$$

где $a_1 = p / p_0$ — активность паров растворителя при данной температуре, $v_2 = 1 / \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p} \Delta \omega \right)$ — объемная доля полимера в набухшем образце (ρ — плотность ненабухшего полимера; ρ_p — плотность растворителя; $\Delta \omega$ — количество сорбированных паров, г/г полимера); $v_1 = 1 - v_2$ — объемная доля растворителя; χ — константа Хаггинса — термодинамический параметр, отражающий взаимодействие полимер — растворитель; V^0 — мольный объем растворителя; $\langle a \rangle_0$ — геометрический параметр для данной системы $\langle a \rangle_0^2 \approx 1$; f — функциональность сетки, число связей в узле; M_c — средний молекулярный вес отрезка полимерной цепи между узлами сетки.

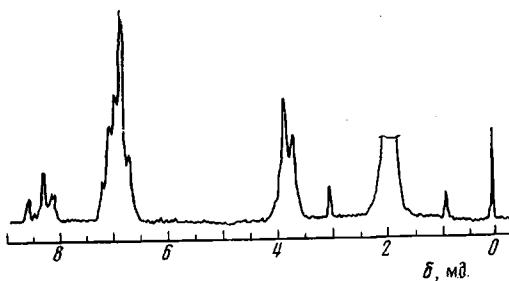


Рис. 1. Спектр ЯМР высокого разрешения новолачного ФФП

Уравнение (1) дает возможность оценить плотность пространственной сетки полимера по M_c или по числу эффективных цепей, приходящихся на единицу объема полимера [8].

Однако для определения указанных параметров необходимо знание констант Хаггинса χ . Уравнение, приведенное в [5] к виду

$$\left[\ln \left(\frac{a_1}{v_1} \right) - v_2 \right] / v_2^2 = \chi + \frac{\rho V^0}{M_c v_2^2} \left(v_2^{\frac{1}{f}} - \frac{2}{f} v_2 \right), \quad (2)$$

позволяет обойти эту трудность и рассчитать по данным сорбции не только плотность сетки, но и константу Хаггинса в предположении, что последняя является постоянной в определенном интервале изменения активности паров растворителя. Для этой цели достаточно определить изотерму равновесной сорбции паров растворителя и представить результаты в виде графической зависимости в координатах уравнения (2)

$$x = \left[\ln \left(\frac{a_1}{v_1} \right) - v_2 \right] / v_2^2; \quad y = \frac{\rho V^0}{v_2^2} \left(v_2^{\frac{1}{f}} - \frac{2}{f} v_2 \right)$$

Тангенс угла наклона полученной прямой будет равен величине $1 / M_c$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат — константе Хаггинса.

Образующаяся при отверждении ФФП трехмерная сетка может быть несовершенной и включать разветвления. Для полной характеристики сетки следует вводить дополнительный параметр — индекс разветвления. При анализе отверженных ФФП, полученных с основным и кислым катализаторами, было установлено, что индекс разветвления с приближением степени реакции к единице стремится к нулю [8].

Резит, как правило, представляет собой двухфазную систему, состоящую из полимерных частиц пространственно-сетчатого строения и вещества диспергированного, но химически не связанного с сеткой.

Условия отверждения резита гексаметилентетрамином, принятые в настоящей работе, давали возможность довести содержание растворимых веществ, экстрагируемых ацетоном и спиртом, до 0,5—1%. Растворимая

фракция состояла в основном из непрореагированного гексаметилентетрамина и продуктов его разложения.

При длительном вакуумировании порошкообразных образцов при 120° не вступивший в реакцию гексаметилентетрамин удалялся из системы.

Определение степени реакции отверждения резита гексаметилентетрамином представляет значительные трудности. Авторам не известны химические методы количественного анализа степени реакции отверждения, пригодные для подобных веществ. В этом отношении резольные продукты являются более удобными объектами исследования. В связи с изложенным, за основной структурный параметр пространственной сетки резита был принят эффективный молекулярный вес отрезка полимерной цепи между узлами сетки.

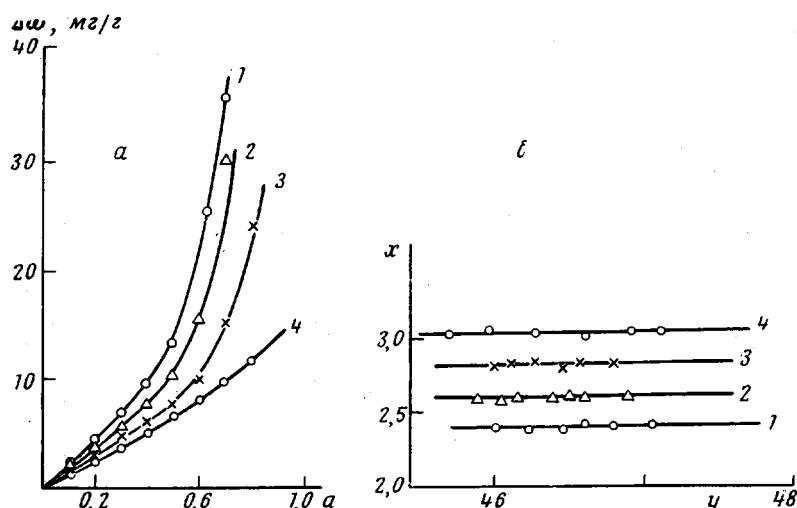


Рис. 2. Изотермы сорбции паров ацетона образцами ФФП и его фракций, отверженных гексаметилентетрамином (а) и соответствующие анаморфозы (б):

1 — исходный ФФП; 2—4 — фракции I—III соответственно

На рис. 2 показаны кривые изотерм сорбции паров ацетона при 20° образцами отверженных ФФП и его фракций (рис. 2, а) и соответствующие зависимости, построенные в координатах уравнения (2) (рис. 2, б).

При анализе кривых изотерм сорбции было установлено, что для расчета структурных параметров можно использовать лишь участки кривых, полученные при значениях активности паров ацетона $a_1 \leq 0,55$ (для фракции с $\bar{M}_n = 350$ $a_1 \leq 0,8$).

При больших значениях активности паров ацетона растет ошибка, связанная с эффектом капиллярной конденсации растворителя в порах частиц. Этот эффект был особенно заметен у образцов с большой удельной поверхностью частиц и большей пористостью. В табл. 1 представлены экспериментальные значения структурных параметров пространственной сетки отверженных исходных ФФП и фракций.

Полученные данные подтверждают мнение о том, что фенолформальдегидный резит представляет собой жесткоцепной полимер с редким расположением сшивок. Как видно из табл. 1, даже для самой низкомолекулярной фракции найденное значение \bar{M}_c значительно превышает величину, полученную в расчете на реакцию гексаметилентетрамина с каждым фенольным ядром ФФП (число химических связей в узле $f = 3$). С увеличением среднего молекулярного веса фракции \bar{M}_c возрастает. Однако, если сравнить экспериментальные значения \bar{M}_c с рассчитанными в предположении образования при отверждении ФФП химических связей по кон-

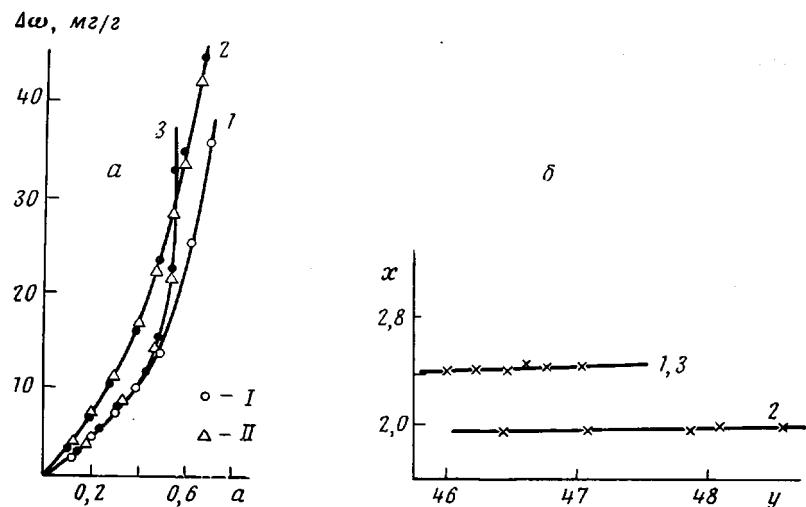


Рис. 3. Изотермы сорбции паров ацетона при 20° ФФП, отверженного в присутствии добавок ПФАТ (I) и ферроцена (II) (а) и соответствующие анаморфозы (б):

1 — исходный полимер; 2 — ФФП + 1 вес.% добавки; 3 — ФФП + 5 вес.% добавки

цам молекул ($f = 4$), а также с учетом среднего молекулярного веса фракции, то оказывается, что экспериментальные \bar{M}_c ниже рассчитанных. Так как определение плотности сеток проводили при низкой температуре, можно полагать, что подобный результат обусловлен наличием физических узлов, не разрушаемых полностью в условиях испытания. Такими физическими узлами в сетке резита могут быть водородные связи, образованные ОН-группами. Как видно из табл. 1, при увеличении молекулярного веса фракции ФФП растет доля физических узлов в сетке, не разрушаемых в условиях опыта. Это наблюдение согласуется с данными [9] о влиянии молекулярного веса олигомеров на прочность водородных связей в структуре резита.

Таблица 2
Влияние ПФАТ и ферроцена на структурные параметры резита и прочность при статическом изгибе

Вещество	Концентрация, вес. %	\bar{M}_c	χ	$\sigma_{\text{изг}}, \text{kG}/\text{cm}^2$
ПФАТ	1	98	1,48	750
	5	80	1,80	570
Ферроцен	1	98	—	780
	5	82	—	580

Следует отметить, что нефракционированный ФФП при отверждении образует структуру с меньшей эффективной плотностью пространственной сетки. Уменьшение эффективной плотности может быть обусловлено нерегулярностью сетки, в которой имеются разветвления, а также ослаблением интра- и интермолекулярных водородных связей. Образованию нерегулярной сетки в значительной степени благоприятствует полидисперсность исходного ФФП.

Жесткоцепные ФФП сетчатого строения обладают повышенной хрупкостью и особенно чувствительны к действию изгибающих и ударных нагрузок. Как и следовало ожидать, нефракционированный ФФП при отверждении образует резит с наименьшим средним значением прочности при статическом изгибе (табл. 1). Фракции, состоящие из олигомеров с близкими значениями \bar{M}_n , давали лучшие показатели $\sigma_{\text{изг}}$. При этом характерно, что с увеличением среднего молекулярного веса фракции прочность образцов возрастила.

Таким образом, молекулярная неоднородность системы является главной причиной образования неупорядоченных дефектных структур с большой концентрацией внутренних напряжений, релаксация которых приво-

дит к возникновению микротрещин и понижению прочностных показателей отверженных полимеров.

Ранее было установлено, что добавки ПФАТ и других полимеров с системой сопряжения, вводимые в малых количествах в композицию ФФП до отверждения, играют роль структурообразователей, значительно улучшая при оптимальной концентрации физико-механические свойства образцов [6]. Электронно-микроскопические исследования поверхностей сколов образцов резита показали, что в присутствии подобных добавок наблюдается упорядочение надмолекулярной структуры резита, способствующее, по-видимому, уменьшению и более равномерному распределению внутренних напряжений. Было высказано предположение, что добавка полисопряженного соединения, оказывая поляризующее действие на молекулы новолака и отвердителя, ассоциирует их вокруг себя и способствует реакции конденсации по определенным реактивным центрам. Другими словами, добавка может не только способствовать упорядочению вторичной или надмолекулярной структуры резита, но и влиять на эффективную плотность пространственной сетки.

В табл. 2 представлены структурные параметры, рассчитанные по данным рис. 3, и результаты измерения прочностных показателей образцов резита с добавками. Как видно из табл. 2, концентрационный эффект действия добавок проявляется и в изменении эффективной плотности пространственной сетки. При внесении 1% добавки плотность сетки понижается по сравнению с плотностью исходного резита (\bar{M}_c достигает величины 98), а 5% — возрастает (\bar{M}_c падает до 80—82). Следует отметить, что, несмотря на различную природу, ПФАТ и ферроцен как структурообразователи проявляют одинаковое действие. Это сказывается прежде всего на одинаковом изменении прочностных показателей (табл. 2).

Анализируя полученные данные в совокупности и принимая во внимание электронно-микроскопические исследования [6], можно с достаточной уверенностью утверждать, что прочностные свойства жесткоцепных полимеров сетчатого строения существенным образом зависят от характера упорядочения их структуры. Молекулярная неоднородность исходной ФФП препятствует упорядочению структуры и способствует увеличению концентрации внутренних напряжений в объеме полимера.

Выводы

1. Определены некоторые структурные параметры фенолформальдегидных резитов, полученных при отверждении гексаметилентетрамином новолака и его фракций.
2. Изучено влияние добавок термоловизованного полифенилацетиlena и ферроцина на формирование структуры резита. Установлен экстремальный характер изменения эффективной плотности пространственной сетки резита в зависимости от концентрации добавки.
3. Прочностные свойства отверженных фенолформальдегидных полимеров зависят от характера упорядочения структуры резита.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Любимов, И. З. Белицкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
2. R. C. Hirst, D. M. Grant, R. E. Hoff, W. J. Burke, J. Polymer Sci., A3, 2091, 1965.
3. J. C. Woodbury, H. P. Higginbottom, H. Culbertson, J. Polymer Sci., A3, 1079, 1965.
4. М. И. Силинг, О. С. Матюхина, О. А. Мочалова, В. П. Пшеницына, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A11, 1943, 1969.
5. T. K. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.

6. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, К. Альманбетов, О. Г. Сельская, И. П. Павлова, Механика полимеров, 1968, 1071.
 7. P. Y. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, N. Y., 1953.
 8. S. Strella, A. Viberti, J. Macromolec. Chem., 1, 417, 1966.
 9. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., А10, 288, 1968.
-

STUDY OF THE STRUCTURAL PARAMETERS OF PHENOL- FORMALDEHYDE RESITE

*A. A. Berlin, R. M. Asseeva, K. Almanbetov,
O. A. Mochalova, I. Ya. Slonim*

Summary

The isomeric composition of phenol-formaldehyde novolak resin 124 and its fractions has been determined by means of the high-resolution NMR method. The effective density of three-dimensional network of resite prepared by curing of the resin and its fractions with hexamethylenetetramine has been examined. The effect of addition of structure-forming agents on the change of effective network density and strength of polymer has been demonstrated.
