

УДК 541.64:542.953

**ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ
АНИЛИНО-ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ
И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО ВОЛОКОН-НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

B. N. Студенцов, C. E. Артеменко

Изучены кинетика и механизм отверждения анилино-фенолоформальдегидной смолы (АФФ) без наполнителей и в смеси с различными химическими волокнами. Показано, что действие ацетатного, вискозного огнеупорного волокна, капрона, нитрона, лавсана и ПП на поликонденсацию АФФ обусловлено различными причинами: повышенной сорбируемостью смолы на ацетатном волокне, химическим взаимодействием смолы с волокнами, ускоряющим влиянием продуктов термического разложения волокон. Вискозные волокна замедляют поликонденсацию АФФ; трехмерная поликонденсация АФФ в смеси с изученными волокнами является необратимым процессом, значительно ускоряющимся при повышении температуры и давления.

Большими достоинствами фенолоформальдегидных смол являются термостойкость, хемостойкость, а также сравнительно низкая стоимость изделий из них [1–3]. Однако механизм поликонденсации фенолоформальдегидных смол изучен недостаточно. Еще менее изучен процесс поликонденсации анилино-фенолоформальдегидных смол, особенно армированных химическими волокнами.

Опыты проводили с резольной анилино-фенолоформальдегидной (АФФ) смолой марки 214 (АФФ-214, ГОСТ 18694-73). В качестве наполнителей применяли волокна: вискозные (высокопрочная нить, штапельные — обычные и огнезащищенные), ацетатное, капрон, нитрон, лавсан и полипропиленовую фибрillированную ленту. Отверждение смолы проводили главным образом при атмосферном давлении. Для этого смолу или смесь смолы с мелко нарезанным волокном засыпали в стеклянные ампулы, запаивали и термостатировали в интервале температур 100–170°. Смолу и наполнитель брали в весовом соотношении 4:1 (при работе с вискозным штапельным волокном использовали также соотношения 1:1 и 2:1). Полученные образцы дробили и растворяли в ацетоне, а продукты поликонденсации смеси смолы с ацетатным волокном — в этаноле. Полученные растворы отделяли от нерастворимого твердого остатка и анализировали различными методами.

Кинетику процессов поликонденсации изучали по расходованию исходных веществ. Их суммарные концентрации M (вес.%) определяли фотоколориметрическим методом (ФКМ). (Под M понимается концентрация всех растворимых веществ — непрореагировавших мономеров и олигомеров.)

В качестве основной кинетической характеристики выбрана степень превращения x исходных веществ в нерастворимые продукты, т. е. выход полимера

$$x = 100 - M \quad (1)$$

По существу, x — это процентное содержание нерастворимых веществ в продуктах поликонденсации и в исходной смоле. Начальную степень превращения смолы определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета, и для разных партий смолы эта величина колебалась в пределах 42–44%.

Содержание анилина и фенола в продуктах определяли методом ГЖХ. Для этого был использован хроматограф ХЛ-4 с колонкой, заполненной диатомитовым кирпичом с нанесенным на него динонилфталатом. Концентрации фенола находили также измерением коэффициента преломления растворов на рефрактометре ИРФ-23 [4].

Графическим дифференцированием кинетических кривых определяли скорости реакций. По тангенсу угла наклона прямых в координатах логарифм скорости — $\lg M$ вычисляли порядки реакций, а по тангенсу угла наклона прямых в координатах лога-

рифм скорости (или константы скорости) — обратная абсолютная температура — энергии активации процессов. Статистическая обработка [5] полученных результатов показала, что максимальная абсолютная ошибка в определении степени превращения колориметрическим методом (включая погрешность при составлении растворов определенных концентраций) составляла 0,8%; максимальная ошибка при определении энергии активации — 4 ккал/моль.

Цель данной работы — изучение второго этапа поликонденсации смолы АФФ — ее отверждения. На этом этапе происходит в основном трехмерная поликонденсация. Одновременно протекают реакции укрупнения молекул олигомеров, содержащихся в смоле, и поликонденсация непрореагировавших мономеров.

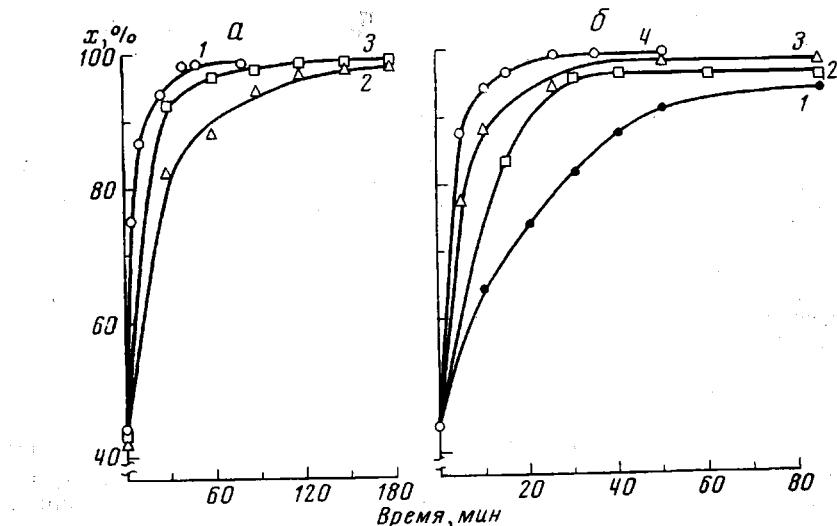


Рис. 1. Зависимость степени превращения x от времени поликонденсации для смолы партий I (1), II (2), III (3) при 140° (а) и аналогичные зависимости для партии I при 100 (1), 120 (2), 140 (3) и 155° (4) (б)

Как показали результаты определения суммарных степеней превращения исходных веществ фотоколориметрически и методом экстракции в аппарате Сокслета, в начале процесса фотоколориметрический метод давал более высокие, а при больших временах — несколько более низкие степени превращения, чем при определении их в аппарате Сокслета (табл. 1), но в целом результаты обоих методов хорошо согласуются. Фотоколориметрический анализ проводится быстрее, поэтому в основном применяли этот метод.

Технология получения смол АФФ еще недостаточно отработана, что приводит к различию свойств отдельных партий смолы. Поэтому времена достижения предельных степеней превращения для различных партий смолы колеблются в широких пределах (рис. 1). На каждом из последующих рисунков сравниваемые кинетические кривые получены в опытах со смолой из одной партии. Влияние вискозного волокна изучали с партиями I—III смолы; нитрона, капрона и ацетатного волокна — с партией II; вискозного огнезащищенного волокна, лавсана и ПП — с партией III.

Минимальные степени превращения наблюдались при температуре 100°, которая ниже температуры плавления смолы (рис. 1). В этом случае поликонденсация проходит в твердой фазе и в результате получается продукт в виде слабо спекшегося порошка. Увеличение температуры до 120° значительно ускоряет процесс, так как в этом случае поликонденсация идет в расплаве. Дальнейшее увеличение температуры не оказывает столь

значительного ускоряющего действия (рис. 1, б). Начиная со 120°, продукты поликонденсации после остывания образовавшегося геля имели вид монолита.

Порядки реакции, наблюдавшиеся при поликонденсации смолы без наполнителя, имеют следующие значения: при 120° — 0,7; 140° — 1,4; 155° — 1,6 при больших концентрациях мономеров и 0,7 — при малых (рис. 2). Таким образом, при 155° наблюдалось уменьшение порядка по ходу реакции, что может объясняться переходом реакции из кинетической области в диффузионную, по-видимому, вследствие увеличения вязкости системы. Тогда точка перелома на кривой 3 (рис. 2) соответствует моменту гелеобразования.

Эффективные константы скорости вычисляли при помощи выражения для суммарной скорости

$$w = dx/d\tau = k(100-x)^n \quad (2)$$

где n — порядок по исходным веществам. Приняв $n=1$, получали константы скорости $k \approx 10^{-3}$ сек⁻¹.

Для нахождения эффективных энергий активации применяли различные методики (табл. 2). Для первой и второй партий смолы изменения эффективной энергии активации почти укладывались в пределы ошибок опыта. Для третьей партии наблюдалось явное увеличение E_{af} по ходу реакции. Полученные расхождения энергий активации для разных партий обусловлены скорее различиями свойств смолы из разных партий, чем различиями способов обработки результатов. В общем полученные значения эффективных энергий активации E_{af} несколько ниже обычно наблюдаемых в трехмерной

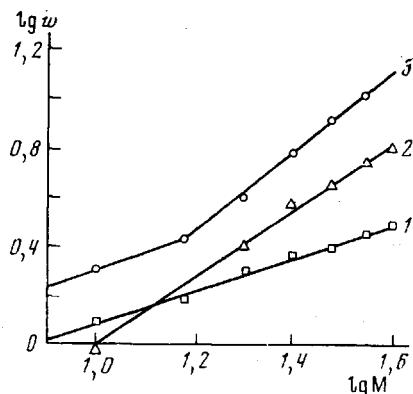


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости от логарифма концентрации растворимых веществ (мономеров) при поликонденсации смолы АФФ при 120 (1), 140 (2) и 155° (3)

Таблица 1

Степени превращения (%), определенные фотоколориметрически (1) и в аппарате Сокслета (2) при поликонденсации смолы АФФ

Время, мин.	Температура, °C					
	100		120		140	
	1	2	1	2	1	2
30	82,0	80,6	95,8	93,8	94,0	91,6
40	87,6	84,9	96,6	96,1	98,3	96,8
50	91,2	92,1	96,6	96,4	98,4	99,9
80	94,4	95,1	97,0	97,4	98,4	99,9

поликонденсации (30–180 ккал/моль [6]), что свидетельствует о протекании процесса поликонденсации данной смолы без наполнителей в диффузионной области.

Опыты с наполнителями показали, что ацетатное волокно и волокна капрон и нитрон ускоряют процесс поликонденсации смолы АФФ. При температурах до 155° величина наблюдавшихся эффектов влияния капрона и нитрона лежала в пределах ошибок опытов, а при сравнительно высоких температурах (155 и 170°) ускоряющее влияние капрона и нитрона проявлялось совершенно четко (рис. 3, а). Замедляющее действие вискозных волокон, обнаруженное в опытах со смолой изо всех трех изученных

партий и при всех изученных температурах, свидетельствует о том, что в данных условиях вискозные волокна выступают в роли инертных разбавителей смолы (рис. 3, б). Кинетические кривые поликонденсации смеси смолы с вискозными волокнами при 120° имеют S-образную форму (рис. 3, б), свидетельствующую о наличии периода индукции, что харак-

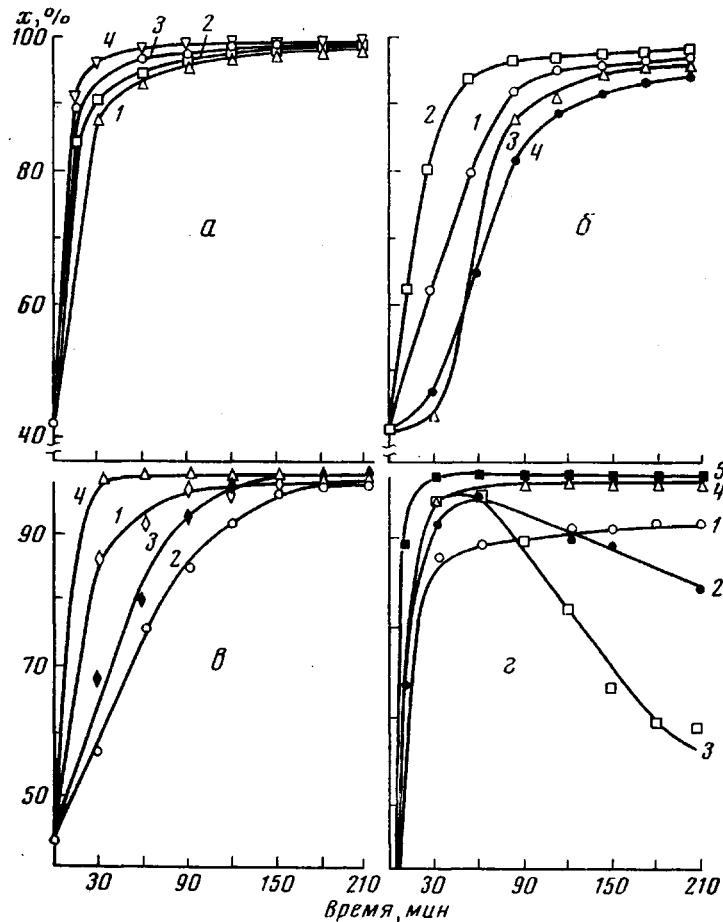


Рис. 3. Зависимость степени превращения от времени поликонденсации при 155 (а), 120 (б, е) и 170° (с) для смолы без наполнителя (1) и с наполнителями:

а: 2 — нитроном, 3 — капроном-шапелем, 4 — капроном-шельком; б: 2 — ацетатным шельком, 3 — вискозным шапелем, 4 — вискозным кордом; е: 2 — лассаном, 3 — огнезашщщенным волокном, 4 — ПП; с: 2 — лассаном, 3, 4 — огнезашщщенным волокном, 5 — ПП

терно для трехмерной поликонденсации [6]. При более высоких температурах периоды индукции не наблюдались.

Небольшие эффективные энергии активации поликонденсации смесей смолы с волокнами свидетельствуют о протекании процессов в диффузионной области (табл. 3).

Горячее формование образцов на гидравлическом прессе под давлением 80 кГ/см² (применялась смесь смолы с вискозным шательным волокном в весовом соотношении 2 : 1) значительно ускоряет процесс, сокращая время достижения предельных степеней превращения примерно в 6 раз по сравнению с процессом при атмосферном давлении. Наблюдавшиеся при этом эффективные энергии активации увеличивались со временем с 10 до 34 ккал/моль. Как видно, применение повышенного давления ускоряет

лимитирующие диффузионные стадии процесса и может перевести процесс в кинетическую область.

Сравнивая кинетические кривые поликонденсации без наполнителя и с ускоряющими наполнителями, можно вычислить дополнительную скорость расходования исходных веществ и принять ее за предположительную ск

Таблица 2

Эффективные энергии активации поликонденсации смолы АФФ

Партия смолы	Способ нахождения энергии активации	Пределы изменения $E_{\text{эф}}$ по ходу реакции, ккал/моль
I	По константам скоростей	13,6–9,3
II	То же	2,1–6,8
III	По скорости процесса	6,6–22,4

Таблица 3

Эффективные энергии активации поликонденсации смолы АФФ в смеси с различными волокнами при соотношении смолы и наполнителя 4:1

Время поликонденсации, мин.	Без наполнителя	Вискозное волокно	Ацетатное волокно	Нитрон	Капрон
10	2,1	1,1	1,8	6,0	8,5
20	4,7	1,3	2,1	6,9	8,7
25	6,8	3,5	5,1	8,0	9,9

рость взаимодействия с соответствующим волокном. Как видно, высокие эффективные энергии активации взаимодействия смолы с капроном и нитроном могут свидетельствовать о химическом характере этих взаимодействий.

Наполнитель	ацетатное волокно	капрон	нитрон
$E_{\text{эф}}, \text{ ккал/моль}$	6,9	55,0	86,1

Судя по низкой энергии активации взаимодействия смолы с ацетатным волокном, смола сорбируется этим волокном без химического взаимодействия.

Хроматографический анализ непрореагировавших веществ показал (табл. 4), что при поликонденсации смолы и смеси смолы с вискозным волокном концентрация свободного фенола выше, чем концентрация анилина (в исходной смоле фенола вдвое больше, чем анилина). При поликонденсации смеси смолы с капроном фенола становится меньше, чем анилина. Это может объясняться большей сорбируемостью фенола капроном.

Несмотря на снижение абсолютных концентраций анилина и фенола, их относительное содержание среди растворимых компонентов не уменьшается, а при поликонденсации смолы без наполнителя явно увеличивается. Это свидетельствует о том, что развитие процесса идет главным образом с участием олигомеров, а не исходных мономеров, что является одним из проявлений трехмерной поликонденсации. С другой стороны, низкие конечные концентрации анилина ($c_a^* = 0,08$) и фенола ($c_f^* = 0,14\%$) (табл. 4)

Таблица 4

Содержание свободных анилина c_a и фенола c_Φ в продуктах поликонденсации (120°)

Продолжительность поликонденсации, мин.	Абсолютные концентрации, вес. %						Относительное содержание $c_a + c_\Phi$ среди растворимых компонентов, %		
	без наполнителя		вискозное волокно		капрон		без наполнителя	вискозное волокно	капрон
	c_a	c_Φ	c_a	c_Φ	c_a	c_Φ			
15	—	—	0,22	0,80	0,26	0,16	—	1,80	0,63
30	0,18	0,25	0,20	0,25	0,18	0,12	1,19	0,89	0,81
60	0,10	0,18	0,12	0,18	0,12	0,07	1,40	0,86	1,31
90	0,08	0,18	0,20	0,20	—	—	3,52	2,32	—
120	0,08	0,14	—	—	—	—	5,02	—	—

позволяют сделать вывод о сильном смещении равновесия процесса поликонденсации АФФ вправо и о его практической необратимости.

Серия опытов по изучению влияния вискозного огнезащищенного волокна, лавсаны и ПП на кинетику поликонденсации АФФ показала, что ПП ускоряет процесс при всех изученных температурах в интервале 120–170°. Огнезащищенное волокно и лавсан при низких температурах замедляют поликонденсацию (рис. 3, в), а при повышении температуры проявляют ускоряющее действие: лавсан — начиная со 140°, огнезащищенное волокно — со 155°. При высоких температурах на кинетических кривых поликонденсации смолы в смеси с лавсаном и огнезащищенным волокном наблюдается кажущееся снижение степеней превращения при больших временах (рис. 3, г, кривая 3), обусловленное повышением оптической плотности растворов вследствие растворения продуктов разложения наполнителей. Для введения соответствующих поправок в величину оптической плотности была изучена кинетика термического разложения наполнителей при тех же температурах, что дало возможность строить истинные кинетические зависимости для смолы (рис. 3, г, кривая 4). На основании полученных кинетических зависимостей были найдены E_{eff} более высокие, чем в опытах с рассмотренными ранее волокнами (табл. 5).

Полученные значения E_{eff} свидетельствуют о том, что поликонденсация смолы без наполнителя и в смеси с огнезащищенным волокном и ПП протекает в диффузационной или промежуточной области, а поликонденсация смолы в смеси с лавсаном — в промежуточной или кинетической областях.

При поликонденсации смолы в смеси с ПП наблюдалась, по данным рефрактометрии, более высокие остаточные концентрации фенола (рис. 4), чем рассмотренные выше. Увеличение концентраций фенола в продуктах при 140 и 170° по сравнению с концентрациями при 120 и 130° обусловлено завышением коэффициента преломления растворов вследствие растворения продуктов разложения наполнителя. Оценка энергии активации процессов с участием фенола, сделанная на основе кинетических кривых расходования фенола при 120 и 130°, дает величину 11 ккал/моль, которая фактически совпадает с эффективной энергией активации поликонденсации смолы.

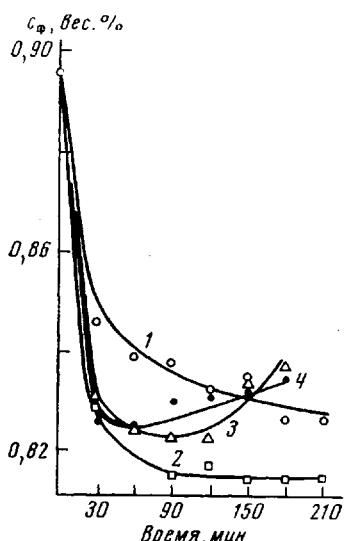


Рис. 4. Зависимости концентрации фенола в продуктах от времени поликонденсации для смеси смолы с ПП при 120 (1), 130 (2), 140 (3) и 170° (4)

Увеличение концентраций фенола в продуктах при 140 и 170° по сравнению с концентрациями при 120 и 130° обусловлено завышением коэффициента преломления растворов вследствие растворения продуктов разложения наполнителя. Оценка энергии активации процессов с участием фенола, сделанная на основе кинетических кривых расходования фенола при 120 и 130°, дает величину 11 ккал/моль, которая фактически совпадает с эффективной энергией активации поликонденсации смолы.

Таблица 5

Эффективные энергии активации (ккал/моль) поликонденсации смолы АФФ в смеси с наполнителями при различных степенях превращения

Состав композиции	x, %			
	85	90	95	97
Смола без наполнителя	6,6	6,7	15,2	22,4
Смола с огнезащищенным вискозным волокном	11,1	13,9	17,4	14,8
Смола с лавсаном	28,8	33,7	32,7	39,2
Смола с ПП	—	—	13,9	22,4

Вычисления показали, что константы скорости процессов с участием фенола k_1 и с участием анилина k_2 одинаковы [6]

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\lg(c_{\phi}/c_{\phi}^*)}{\lg(c_a/c_a^*)} \approx 1 \quad (3)$$

Отсюда следует, что эффективные энергии активации процессов с участием анилина и фенола при поликонденсации АФФ совпадают и составляют ~ 11 ккал/моль.

Ускоряющее действие нитрона, капрона и ацетатного волокна свидетельствует о взаимодействии смолы с наполнителями. Ускоряющее влияние лавсана и вискозного огнезащищенного волокна при сравнительно высоких температурах и ПП может быть обусловлено действием продуктов термического разложения наполнителей.

Саратовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
8 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Леликов, К. Е. Перепелкин, Пласт. массы, 1969, № 6, 51.
2. А. И. Мазо, К. Е. Перепелкин, О. С. Леликов, Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 13, 61, 1970.
3. С. Е. Артеменко, Б. В. Ерин, Л. П. Никифорова, Пласт. массы, 1974, № 2, 75; № 4, 44.
4. Б. П. Ершов, Руководство по анализу конденсационных и совмещенных смол, сырья и полупродуктов, идущих для их получения, ч. 1, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962.
5. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
6. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.