

УДК 541(64+15)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ
ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Омельченко С. И., Шлапацкая В. В., Пьянков Г. Н.

Для получения информации о химических превращениях, происходящих под воздействием излучений высокой энергии в фенолоформальдегидных олигомерах, проведено исследование процесса их радиационного отверждения методами ИК-спектроскопии, ЭПР и количественного определения гель-фракции. Показано, что механизм радиационного отверждения существенно не отличается от механизма термохимического процесса. В присутствии сенсибилизирующих добавок наблюдается более интенсивное протекание реакций, но характер их практически не меняется.

Ранее нами показана возможность радиационно-химического отверждения фенолоформальдегидных олигомеров новолачного и резольного типа в присутствии хлорсодержащих соединений; глубина его протекания в большей мере зависит от вида излучения [1]. Удовлетворительные условия формирования трехмерных полимеров реализуются при облучении ускоренными электронами. Для получения информации о химических превращениях, происходящих под воздействием излучений высокой энергии в фенолоформальдегидных олигомерах нами проведено исследование процесса их радиационного отверждения методами ИК-спектроскопии, ЭПР и количественного определения гель-фракции.

В качестве исходных продуктов использовали предварительно очищенный олигомер резольного типа Р-2 (сухой остаток 70%, содержание свободного фенола 9,6%; содержание свободного формальдегида 2,3%). Сенсибилизаторы добавляли к спиртовому раствору фенолоформальдегидного олигомера 70%-ной концентрации и проводили совмещение при комнатной температуре. Содержание гель-фракции определяли методом исчерпывающей экстракции пленок, подвергнутых облучению в тонком слое.

Для снятия спектров ЭПР образец олигомера помещали в стеклянные ампулы и откачивали до $5 \cdot 10^{-4}$ тор. Облучение проводили при температуре жидкого азота и при комнатной температуре. Для этой цели в резонатор спектрометра РЭ-1301 вставляли тонкостенный пальцеобразный отросток кварцевого сосуда Дьюара, в сосуд наливали жидкий азот и помещали исследуемый образец. Спектры воспроизводили несколько раз, затем при этих же условиях записывали стандартный сигнал. В качестве стандартов применяли стабильный свободный радикал дифенилциррингидразина (ДФЦГ), имеющий *g*-фактор 2,0036, и поликристаллический образец парамагнитных ионов Mn^{2+} (*g*=2,0059). Отверждение образцов проводили ускоренными электронами при энергии электронов $E=1,0-1,1 Mэв$ и силе тока $I=5-7 \text{ мА}$. Для идентификации химического строения образцов, полученных радиационным и термическим способами, использовали данные ИК-спектроскопии и ДТА. Кривые ДТА и ТГА записывали на дериватографе при подъеме температуры со скоростью 7 град/мин; чувствительность дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) 1/3. Измерение температуры в облучаемых образцах проводили с помощью термопары хромель — копель и фиксировали потенциометром ЭПВ-0,6 или ПРС-1.

Поскольку поликонденсационные процессы, лежащие в основе формирования спиртного полимера на основе фенолоформальдегидных систем характеризуются большим температурным коэффициентом, были проведены исследования температурных изменений, происходящих в фенолоформальдегидных системах во время их облучения. Как видно из рис. 1, по мере

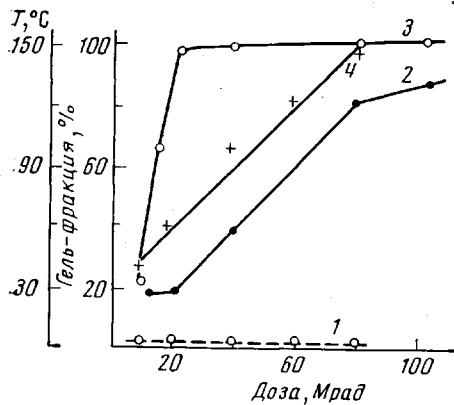


Рис. 1

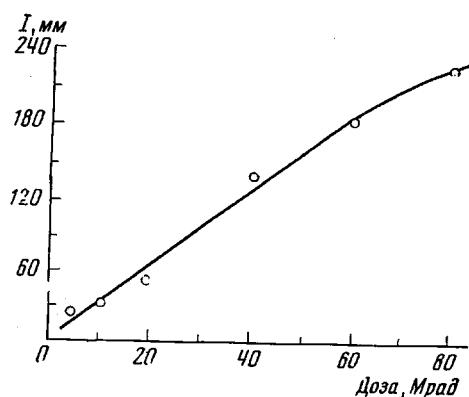


Рис. 3

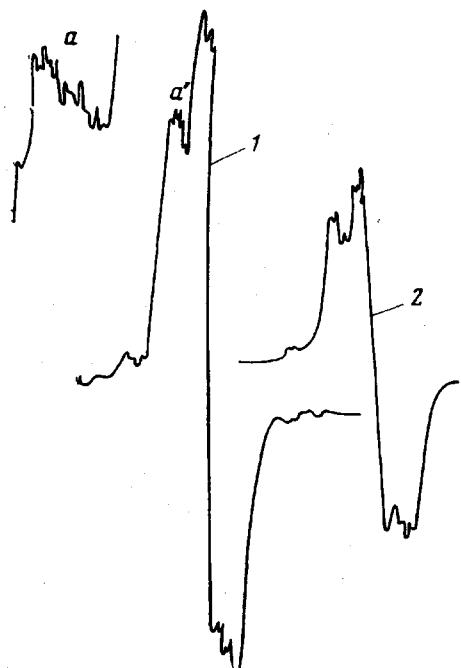


Рис. 2

Рис. 1. Динамика накопления гель-фракции (1–3) и изменение температуры (4) в процессе радиационного отверждения фенолоформальдегидного олигомера Р-2:
1 — термическое; 2 — радиационное отверждение; 3 — олигомер с 3 вес. ч. сенсибилизатора;
4 — изменение температуры в зоне облучения

Рис. 2. Спектры ЭПР резольного фенолоформальдегидного олигомера (доза — 20 Мрад):

1 — без добавок, 2 — в присутствии 3 вес. ч. сенсибилизатора (масштаб 1:2); а — часть спектра при медленной (6 мин.) и а' — при обычной скорости записи (3 мин.)

Рис. 3. Накопление радикалов в фенолоформальдегидной системе с увеличением поглощенной дозы

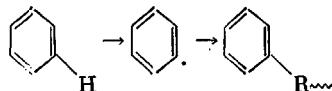
увеличения поглощенной дозы температура в облучаемом образце постепенно нарастает и при дозе ~80 Мрад достигает 150°. При такой температуре наряду с радиационным может происходить термическое отверждение реакционной системы. Однако в образцах, прогретых даже при 200° в течение 20–35 сек., — времени, которое требуется для набора дозы порядка 80–100 Мрад, глубина отверждения была столь невысокой, что выделить гель-фракцию не удавалось (кривая 1, рис. 1). В этой же системе под влиянием ускоренных электронов процесс формирования трехмерного полимера происходит достаточно эффективно; при дозе 80 Мрад выход гель-фракции составляет 80% (кривая 2, рис. 1). Введение сенсибилизаторов активирует процесс; в этом случае, как видно из кривой 3, рис. 1, процесс формирования полимерной сетки может быть завершен уже при дозах до 20 Мрад.

При исследовании процессов методом ЭПР обнаружено, что после облучения при -196° дозой 20 Мрад фенолоформальдегидные олигомеры ре-

**Изменение ИК-спектров в процессе отверждения
резольного олигомера Р-2 с сенсибилизатором под воздействием
ускоренных электронов
(Мощность дозы 2,0 Мрад/сек)**

Полоса поглощения, см ⁻¹	Изменение оптической плотности D при дозах, Мрад			
	исходный состав	12	32	82
765	0,460	0,310	—	0,238
1015	0,390	—	0,310	0,178
1050	0,423	—	—	Отсутствует
1080	0,447	0,482	—	»
1245	0,691	0,717	—	0,642
1380	0,472	0,468	Отсутствует	Отсутствует
1660	Отсутствует	Отсутствует	0,251	0,333

зольного типа дают довольно интенсивный сигнал в виде синглета или сигналы со смазанной сверхтонкой структурой (рис. 2). Это свидетельствует о появлении свободных радикалов в системе. Вид спектров не изменяется при увеличении поглощенной дозы, растет лишь их интенсивность I. С увеличением дозы поглощенной энергии происходит накопление радикалов в исследуемом образце (рис. 3), причем величины доз, при которых наступает «насыщение» концентрации радикалов, достаточно велики — значительно превышают 100 Мрад. Указанный факт позволяет заключить, что при радиационном отверждении фенолоформальдегидных олигомеров протекают радикальные процессы. Концентрация радикалов возрастает в системах при введении сенсибилизаторов, что, вероятно, и приводит к интенсификации процесса в присутствии последних. Можно предположить что в процессе формирования трехмерного полимера идут реакции замещения по типу



Такая схема процесса предложена в результате исследования методом ЭПР отверждения феноло-спиртов и резолов термическим способом [2, 3].

Спектральные исследования показали (рис. 4), что наиболее существенному изменению при отверждении резольных олигомеров подвергаются полосы поглощения валентных колебаний первичных гидроксильных групп в области 1080 см⁻¹ [4] и плоскостных деформационных колебаний ОН при 1380 см⁻¹ [4, 5], что свидетельствует об активном участии в процессе метилольных, а возможно, и фенольных гидроксилов. В присутствии сенсибилизаторов полоса поглощения 1380 см⁻¹ практически исчезает, что указывает на более глубокое протекание процесса. То обстоятельство, что полоса 1245 см⁻¹, которую относят как к фенольному гидроксилу [6], так и к простой эфирной связи типа Ar—O—C [4], подвергается изменению, в значительно меньшей мере указывает на протекание реакции конденсации главным образом за счет метилольных групп. Заметные изменения наблюдаются в области поглощения 700–900 см⁻¹, особенно уменьшается полоса внеплоскостных деформационных колебаний СН при 765 см⁻¹ (таблица), что указывает на участие фенильных водородов в реакции конденсации. На поздних стадиях превращения уменьшается полоса поглощения простых эфирных связей при 1015 см⁻¹ и практически исчезает полоса при 1050 см⁻¹. О выделении конденсационной воды в ходе отверждения свидетельствует появление полосы поглощения при 1660 см⁻¹ [7] (таблица).

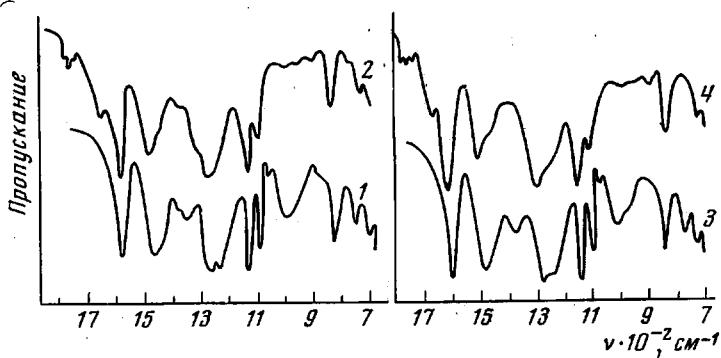


Рис. 4

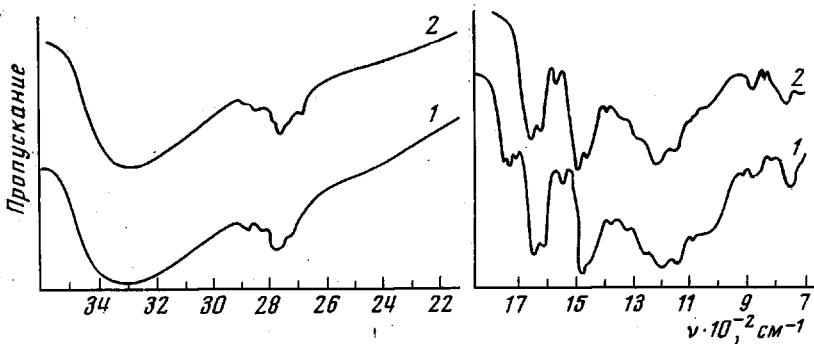


Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектры фенолоформальдегидного олигомера Р-2:

1, 2 — чистого; 3, 4 — с 3 вес.ч. сенсибилизатора; 1, 3 — исходные составы; 2, 4 — отверженные ускоренными электронами при поглощенной дозе 80 Мрад

Рис. 5. ИК-спектры фенолоформальдегидных полимеров, полученных радиационным (1) и термическим способами (2)

Рис. 6. Кривые ДТГ фенолоформальдегидных полимеров, отверженных радиационным (1) и термическим способами (2)

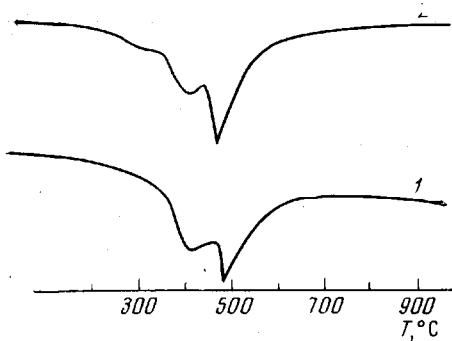


Рис. 6

Суммируя полученные данные, можно констатировать, что при радиационном отверждении фенолоформальдегидных олигомеров проходят процессы конденсации с участием метилольных групп (уменьшение интенсивности полос поглощения при 1080 и 1380 см^{-1}) и активных водородов ароматических циклов (765 см^{-1}), образованием эфирных (оксиметиленовых) и затем метиленовых мостиков (увеличение интенсивности полос поглощения простых эфирных связей при 1015 , 1050 и 1250 см^{-1} , а затем понижение интенсивности этих же полос до полного исчезновения (таблица)). Как известно, аналогичные реакции проходят и при термическом отверждении резольных олигомеров [3, 8]. Таким образом, механизм радиационного отверждения существенно не отличается от механизма термохимического. В присутствии сенсибилизаторов наблюдается более интенсивное протекание реакций, но характер их практически не меняется.

Близость структуры полимеров, полученных радиационным и термохимическим методами, подтверждается практически одинаковым характером их ИК-спектров (рис. 5). В ИК-спектрах радиационно-отверженных образцов в отличие от аналогичных образцов, полученных при термохимическом отверждении, появляется полоса поглощения малой интенсивности при 1750 см^{-1} , что свидетельствует о протекании окислительных процессов с образованием карбонильных групп. Вероятно чувствительными к изменению структуры являются дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ), полученные при изучении термодеструкции полимеров. Тот факт, что они практически одинаковы (рис. 6) для образцов, полученных радиационным и термическим методами, также свидетельствует в пользу идентичности структуры полимеров.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Шлапацкая, С. И. Омельченко, Г. Н. Пьянков, Ф. М. Гурджи, Н. П. Баль, Отд. химии и химич. технол. АН УССР, химич. технол., 1977, № 5, 23.
2. В. Кабашанов, Х. Аламинов, Химия и индустрия (Болгария), 36, 361, 1964.
3. М. И. Мирахмедов, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
4. А. Кросс, Введение в практическую спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
5. З. С. Смирнов, В. И. Серенков, Высокомолек. соед., 2, 1067, 1960.
6. Г. Д. Крылова, И. В. Каменский, В. В. Коршак, Н. С. Фельдштейн, Пласт. массы, 1966, № 1, 16.
7. Н. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
8. Р. В. Мартин, Химия фенольных смол, 1962.
9. R. W. Martin, Chemistry of Phenolic Resins, New York — London, 1956.

STUDY OF THE RADIATION CURING OF PHENOL-FORMALDEHYDE OLIGOMERS

Omel'chenko S. I., Shlapatskaya V. V., P'yankov G. N.

Summary

The radiation curing of phenol-formaldehyde oligomers has been studied by IR-spectroscopy, EPR and quantitative gel-fraction determination with a view of obtaining information on the chemical transformations induced by high-energy radiation. It has been found that the radiation curing mechanism does not differ significantly from the thermochemical mechanism. In the presence of sensitizing additions, the reactions proceed more intensively but practically their nature does not change.