

УДК 541.64:542.954

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СВОБОДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДИАННЫХ И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ**

*Маркевич М. А., Кузнецов А. И., Владимиров Л. В.,
Шашкин Д. П., Киселев М. Р., Чураков В. В.*

Методом ГПХ показано, что при прогревании эпоксидиановых и резольных фенолформальдегидных олигомеров в растворе этилцеллозольва при 120° в течение 5 ч не происходит химического взаимодействия олигомеров. При отверждении композиций при 200° в ИК-спектрах появляются изменения в областях поглощения колебаний связей C—O алифатических спиртов и эфирных мостиков и связей C=C бензольных ядер, обусловленные сшиванием олигомеров. Методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения показано, что химический состав и структура поверхностных и объемных слоев полимера идентичны. Исходные олигомеры и пленки на их основе являются рентгеноаморфными. Надмолекулярная структура пленок глобулярна и размер глобул несколько повышается при увеличении ММ олигомеров.

Диановые эпоксидные олигомеры с $M=1500-4000$ используют, как правило, для создания защитных покрытий. Требования, предъявляемые к покрытиям, включают адгезию к поверхности, хорошие физико-механические свойства в сочетании с высокой хемостойкостью. Этими свойствами в достаточной степени обладают отверженные композиции на основе эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров резольного типа [1-3]. В настоящей работе рассмотрены условия формирования и структура свободных пленок из эпоксидиановых и резольных фенолформальдегидных олигомеров, отверженных *o*-фосфорной кислотой.

Приготовление покрытий проводили нанесением раствора эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров в этилцеллозольве на стальную подложку. Предварительно готовили раствор эпоксидного олигомера в этилцеллозольве при 120°, затем при непрерывном перемешивании добавляли раствор фенолформальдегидных олигомеров в этилцеллозольве и проводили форконденсацию в течение 0,5-5 ч. Весовое соотношение эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров в форконденсате составляло 80 : 20; общую концентрацию олигомеров меняли от 16 до 40 вес.%. В качестве отвердителя использовали *o*-фосфорную кислоту в количестве 0,6 вес.% (в расчете на общее количество олигомеров) [1, 2]. Эпоксиленольный форконденсат наносили на стальную подложку (сталь 12Х18Н10Т), сушили предварительно от растворителя при 120° 10 мин и затем отверждали при 200° 15 мин. Свободные пленки получали, отслаивая покрытия от подложки.

В качестве исходных выбрали три партии эпоксидиановых олигомеров промышленной марки Э-05 (таблица) и фенолформальдегидные олигомеры марки ФПФ-1 ($M=650-700$, содержание фенольных и метиольных групп 3,5 и 9,3 вес.%).

ММ олигомеров определяли методом ГПХ на хроматографе «Waters» (элюент ТГФ, скорость подачи элюента 1,25 мл/мин, температура 25°, стирогелевые колонки с пористостью $3\cdot10^3$, $3\cdot10^4$ и $3\cdot10^5$ Å). Расчет ММ проводили на ЭВМ с учетом приборного уширения; для эпоксидных олигомеров использовали калибровочную зави-

Характеристика исходных олигомеров

Эпоксидиановый олигомер	Эпоксидное число, %	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Эпоксидиановый олигомер	Эпоксидное число, %	\bar{M}_n	\bar{M}_w
I	2,55	2170	3750	III	1,66	2580	5120
II	2,60	1700	2770	ФПФ-1	-	660	1100

симость [4, 5]

$$M=2,3 \cdot 10^{11} \exp(-0,77 V_R), \quad (1)$$

где V_R – объем элюента; для фенолформальдегидных олигомеров и форконденсата олигомеров была принята та же зависимость (1).

Анализ молекулярной структуры эпоксифенолформальдегидных композиций, а также поверхностных слоев и объема полимера проводили методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре FTS-15C («Digilab»). Все спектры получали при числе сканирований 500 (разрешение 2 см^{-1}). Нормирование спектров и корреляцию базовой линии проводили по стандартным программам математической обработки спектров на ЭВМ спектрометра.

Для получения спектров многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) эпоксифенолформальдегидных пленок использовали приставку с двумя плоскими зеркалами и кристаллы из КРС-5 ($\theta=45^\circ$ и $67,5^\circ$). Значения эффективной глубины проникновения d_n оценивали по формуле

$$d_n = \frac{\lambda}{2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}}, \quad (2)$$

где λ – длина волны падающего света, $n_1=2,4$ и $n_2=1,6$ – соответственно показатели преломления КРС-5 и образца, θ – угол падения с учетом поправки на преломление на границе воздух – КРС-5 [6, 7]. Для корректного сопоставления все спектры приводили к одинаковому значению оптической плотности $D=1,5$ в максимумах наиболее интенсивных полос.

Образцы для регистрации спектров получали в виде пленок из раствора на подложках КРС-5. Растворитель удаляли, выдерживая образцы при 120° в течение 10 мин. Специальными опытами по анализу спектров пленок исходных олигомеров и разностных спектров раствор олигомера – растворитель было показано, что при удалении растворителя химических изменений в олигомерных композициях не происходит.

Дифрактограммы олигомеров получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с медным антитокодом ($\lambda_{\text{Cu}}=1,542 \text{ \AA}$) при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА (фильтр никелевый). Запись спектра осуществляли при усилении 1000 имп./с.

Получению покрытий из эпоксифенольных олигомеров предшествует стадия образования форконденсата, которую обычно проводят при $100-120^\circ$ [1–3]. Литературные данные о взаимодействии эпоксидных и фенольных олигомеров на этой стадии противоречивы. С одной стороны, на основании кинетического анализа расхода реагентов в реакционных системах, моделирующих отдельные стадии процесса, было установлено, что при форконденсации в гидроксилодержащих растворителях не происходит химического взаимодействия между эпоксидными и резольными фенолформальдегидными олигомерами в присутствии *o*-фосфорной кислоты; единственными реакциями являются взаимодействие эпоксидных групп с H_3PO_4 с образованием фосфатов и этерификация эпоксидных и метилольных групп этилцеллозольвом [8]. С другой стороны, при взаимодействии эпоксидных и новолачных олигомеров протекают реакции эпоксидных и фенольных групп, при этом уменьшается концентрация эпоксидных групп, увеличивается ММ олигомеров и их температура плавления [9, 10]. В связи с этим было исследовано изменение молекулярно-массовых характеристик эпоксифенольных композиций на стадии форконденсации.

На рис. 1 приведены типичные гель-хроматограммы исходных олигомеров и их смесей при форконденсации при 120° . Как видно из рисунка, гель-хроматограммы продуктов форконденсации являются бимодальными, бимодальность сохраняется в ходе реакции: пики при счете 23,60 и 26,25 относятся соответственно к эпоксидным и фенолформальдегидным олигомерам. В течение форконденсации происходит незначительное уменьшение пика фенолформальдегидных олигомеров (25–27 счет), пик эпоксидных олигомеров проявляется практически при одном и том же элюентном объеме (23,6 счет) и появляется в очень малом количестве (на пределе чувствительности метода) более высокомолекулярная фракция (20,25–21,00 счет). Таким образом, эти результаты указывают на слабое взаимодействие между олигомерами при форконденсации.

По данным ГПХ были рассчитаны \bar{M}_n , \bar{M}_w исходных олигомеров (таблица) и продуктов форконденсации (рис. 2). Расчет проводили по калибровочной зависимости для эпоксидаиновых олигомеров [4, 5].

В общем случае калибровочные зависимости ГПХ зависят от природы олигомеров. Однако точное построение их для фенолформальдегидных

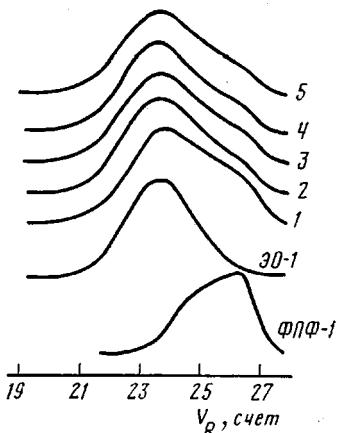


Рис. 1

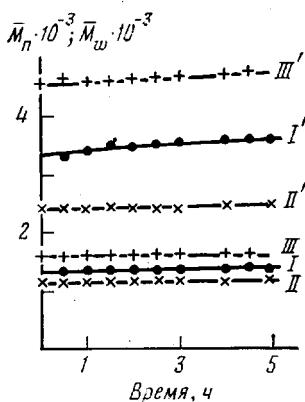


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы фенолформальдегидных олигомеров ФПФ-1, эпоксидных олигомеров ЭО-1 и форконденсата, выделенного через 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 5 ч (5) реакции при 120° (1 счет равен 5 мл)

Рис. 2. Изменение M_n (I–III) и M_w (I'–III') эпоксифенольных композиций в процессе форконденсации в этилцеллюзольве при 120° (I–III – композиции на основе соответствующих эпоксидных олигомеров)

олигомеров затруднено, поскольку объемы удерживания отдельных изомеров меняются в зависимости от места замещения в бензольном ядре; кроме того, показатели преломления индивидуальных олигомеров различны [11–13]. Рассчитанное значение \bar{M}_n фенолформальдегидных олигомеров, по данным ГПХ, и определенное методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) равны соответственно 660 и 650–700, т. е. хорошо совпадают между собой. Поэтому в дальнейшем в расчетах использовали калибровочную зависимость эпоксидаиновых олигомеров (1).

На рис. 2 показано изменение \bar{M}_n и \bar{M}_w эпоксифенольных олигомеров в ходе форконденсации. Значения \bar{M}_n практически не меняются и по величине совпадают с теоретически рассчитанными для соответствующих композиций эпоксидные+фенолформальдегидные олигомеры; значения \bar{M}_w немного увеличиваются; при этом возрастание ММ не превышает 2–3 и 5–7% соответственно, что находится на пределе точности метода. Лишь более высокие моменты ММ (\bar{M}_z и т. д.) оказываются чувствительными к слабым изменениям в гель-хроматограммах в области малых элюентных объемов удерживания. Однако мы не приводим здесь этих данных, так как считаем, что расчет более высоких моментов неизбежно связан со значительными погрешностями из-за отсутствия точной калибровочной зависимости.

При форконденсации значение эпоксидного числа форконденсата остается постоянным (изменение эпоксидного числа не превышает 30% при хранении форконденсата в течение 3–5 месяцев при комнатной температуре). Кроме того, в процессе проведения реакции в калориметре при 120° было установлено, что тепловой эффект реакции равен нулю. Таким образом, на стадии форконденсации не происходит химического взаимодействия эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров.

Отверженные эпоксифенольные композиции используют главным образом для покрытия, толщина которых составляет 5–10 мкм. При изготовлении покрытий из растворов прилегающие к поверхности металла слои могут отличаться по своему составу от слоев в объеме за счет преимущественной адсорбции одного из компонентов смеси на поверхность [14] («химическая гипотеза», согласно работе [15]). Кроме того, олигомеры могут быть ассоциированы в растворе, и адсорбция на поверхность ассоциатов различного состава и размера также будет различной. Размер ассоциатов олигомеров зависит от термической предыстории раствора. Действительно, в работе [16] было показано, что вязкость растворов эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров экстремально изменяется в ходе

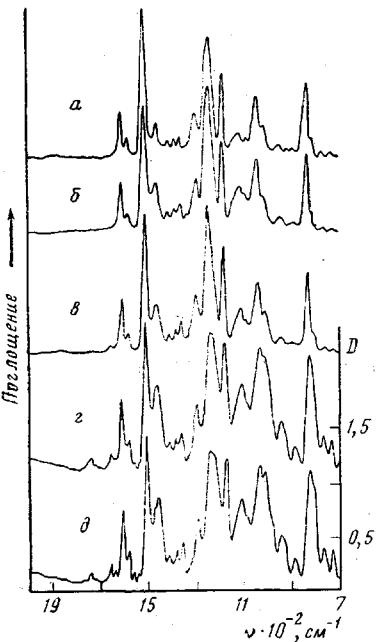


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры ЭО-І (а), эпоксифенолформальдегидного форконденсата до (б) и после отверждения (с), а также спектры МНПВО пленок на поверхности КРС-5 при углах наблюдения 45 (д) и 67,5° (е)

Рис. 4. ИК-спектры резольного фенолформальдегидного олигомера до (а) и после отверждения (б) при 200° в течение 15 мин

форконденсации, что авторы связывают с изменением структуры ассоциатов олигомеров.

Различия в структурной организации растворов олигомеров должны проявиться в химическом составе поверхностных и объемных слоев в покрытиях, что в свою очередь может привести к их различной структуре за счет изменения вклада реакций при отверждении.

Анализ ИК-спектров эпоксифенолформальдегидных форконденсатов показал, что характеристики полос поглощения практически не зависят от времени форконденсации (0–5 ч), что свидетельствует о неизменности химического состава олигомеров. Эти результаты, также как и постоянство ММ, указывают на отсутствие химического взаимодействия между олигомерами на стадии форконденсации.

Высокотемпературное отверждение (200°) эпоксифенолформальдегидных покрытий и природа химических реакций на этой стадии исследованы недостаточно. Исходя из химического состава исходных олигомеров предполагают [17, 18], что в таких системах возможны следующие реакции:

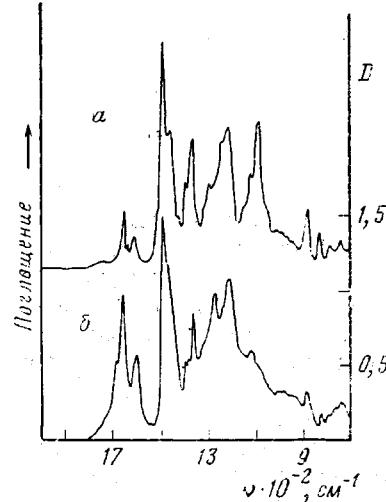
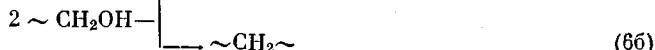
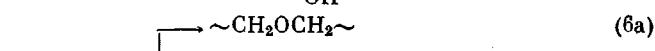
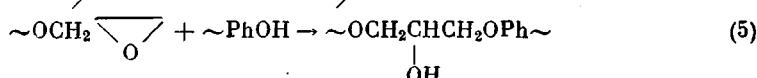
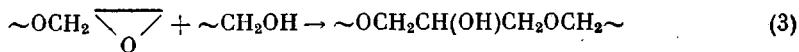
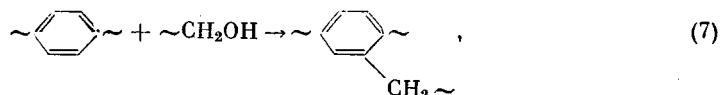


Рис. 4

Сопоставление спектров отверженных композиций (рис. 3, спектр с) со спектрами форконденсатов (спектр б) подтверждает участие спиртовых OH-групп в конденсации (реакции (4), (6a) и (6b)). Об этом свидетельствуют спектральные изменения в области валентных колебаний связей С–О

алифатических спиртов и эфирных мостиков ($1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$). Уменьшение интенсивности полосы 1090 см^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O(H)}}$, метилольных групп в спектре, в сопровождении увеличением поглощения в области $1120\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{OC}}$), что свидетельствует об образовании диметиленэфирных мостиков (реакции (4) и (6а)).

По-видимому, кроме реакций (3)–(6) в отверждаемой системе происходят реакции типа



в результате которых изменяется химическое строение ароматических радикалов. Этот вывод следует из анализа области валентных колебаний $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ бензольных ядер. Как видно из рис. 3, соотношение пиковых интенсивностей полос 1612 и 1509 см^{-1} в спектрах *б* и *в* различно.

При высокотемпературном (200°) некатализитическом отверждении чистого фенолформальдегидного олигомера (рис. 4) также наблюдаются отчетливые изменения в этой области спектра (полосы 1609 и 1493 см^{-1}). К выводу о возможности протекания реакции (7) при отверждении реольных олигомеров приходят авторы работ [19, 20] на основании анализа области деформационных колебаний связей С–Н бензольных ядер. Однако по этим данным не удается оценить вклад бензольных ядер различных олигомеров в реакцию (7).

Высокотемпературное отверждение сопровождается термическим окислением: в ИК-спектрах фенолформальдегидных и эпоксифенолформальдегидных олигомеров появляются полосы поглощения в области 1650 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ фрагмента $\sim \text{Ph}=\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$ (рис. 3, *в*; 4, *б*).

Следует подчеркнуть, что различия интегральных интенсивностей полос нормированных ИК-спектров отверженных покрытий, полученных на основе эпоксидных олигомеров I–III, не превышают $\pm 1\%$. Это позволяет утверждать, что различия в химической структуре трехмерных полимеров также незначительны.

Структуру полимера в граничных слоях и в объеме исследовали методом МНПВО. Следует отметить, что непосредственное сравнение спектров МНПВО и обычного просвечивающего излучения пленок толщиной $h \geq d_n$ некорректно, поскольку интенсивность и форма контуров полос спектров МНПВО зависят от глубины проникновения d_n (уравнение (2)). В связи с этим были проанализированы спектры МНПВО поверхностных слоев при двух различных эффективных значениях d_n (рис. 3, *г*, *д*), равных $2,8$ и $1,0\text{ мкм}$ ($\lambda=1000\text{ см}^{-1}$, углы падения $\theta=45^\circ$ и $67,5^\circ$), а также при постоянном значении d_n ($2,8\text{ мкм}$) поверхностных слоев полимер – сталь и полимер – воздух. Различия интегральных интенсивностей всех перечисленных нормированных спектров ($2000\text{--}700\text{ см}^{-1}$) не превышает $1,5\%$. Таким образом, на основании этих данных можно утверждать, что химическая структура граничных слоев совпадает со структурой полимера в объеме (с точностью $1,5\%$), а различия, если они существуют, проявляются при толщине меньше 1 мкм .

На рис. 5 приведены дифрактограммы эпоксидного олигомера и отверженной композиции на основе этого же олигомера. Дифрактограммы других образцов аналогичны. Подобного рода дифрактограммы характерны для рентгеноаморфных полимеров. На обоих спектрах присутствуют два гало с максимумами в области углов $\theta=10$ и 22° , что отвечает межплоскостным расстояниям $d=4,4$ и $2,06\text{ \AA}$. Максимум при $\theta=22^\circ$ относится, по-видимому, ко второму порядку отражения.

Размеры упорядоченных областей могут быть определены по формуле Селякова – Шерера

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

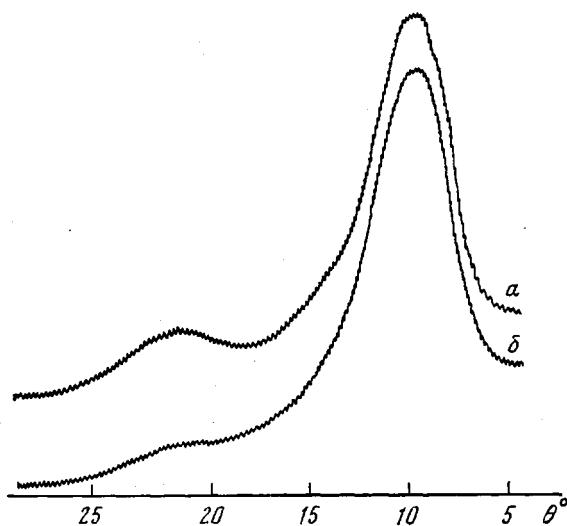


Рис. 5. Типичные дифрактограммы исходного ЭО-I (а) и отверженной эпоксифенолформальдегидной композиции (б)

где λ — длина волны излучения ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), β — истинная полуширина гало (рад), которая для обоих гало равна $0,06-0,08$ рад. Их величина составляет $20-30 \text{ \AA}$ как для исходных эпоксидных олигомеров независимо от ММ, так и для пленок на основе этих олигомеров.

Соотношение интенсивностей пиков (гало) для эпоксидных олигомеров очень слабо зависит от ММ, тогда как при отверждении эпоксифенолформальдегидных композиций наблюдается уменьшение относительной интенсивности гало при $\theta=22^\circ$. Однако при длительном прогревании (50 ч) эпоксидных олигомеров при $90, 110$ и 130° , т. е. выше температуры стеклования, происходит перераспределение интенсивностей обоих гало: интенсивность гало при $\theta=22^\circ$ значительно уменьшается, а при $\theta=10^\circ$ практически не меняется. Эти результаты можно трактовать как дополнительное нарушение дальнего порядка в олигомерах. Кроме того, в области малых углов появляется слабое гало при $\theta=5,5^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию $d=8 \text{ \AA}$; природа этого отражения неясна. Можно предположить, что $d=4,4 \text{ \AA}$ соответствует межмолекулярным расстояниям олигомеров, однако строгая интерпретация полученных результатов в настоящее время затруднена.

Исследование надмолекулярной структуры эпоксифенолформальдегидных покрытий исследовали методом углеродно-платиновых реплик на просвечивающем электронном микроскопе ЭВМ-100Л. Перед нанесением реплик поверхность пленок подвергали травлению в течение 30 мин активированным кислородом [21].

Морфология всех пленок, полученных из смеси, не подвергнутой форконденсации (рис. 6, а, б), носит неоднородный характер, что выражается в выявлении элементов структуры размером $50-70 \text{ \AA}$ (предельное разрешение реплик $16-24 \text{ \AA}$ [22]) и более крупных образований в виде глобул с размытыми границами раздела. Диаметр глобул составляет несколько сотен ангстрем.

В пленках, полученных из форконденсатов, надмолекулярная структура более однородна, по мере увеличения времени смешения усиливается четкость границ структурных образований (рис. 6, а, д и б, в, е).

Размер надмолекулярных образований несколько увеличивается как в результате предварительной форконденсации, так и при увеличении ММ эпоксидных олигомеров. Размеры полидисперсных глобулярных образований составляют $100-200$ (I) и $200-300 \text{ \AA}$ (II и III) (рис. 6, д, е и в, г).

Изменение размера надмолекулярных образований может быть связано с тем, что при прогревании раствора эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров в этилцеллозольве меняется степень ассоциации исходных оли-

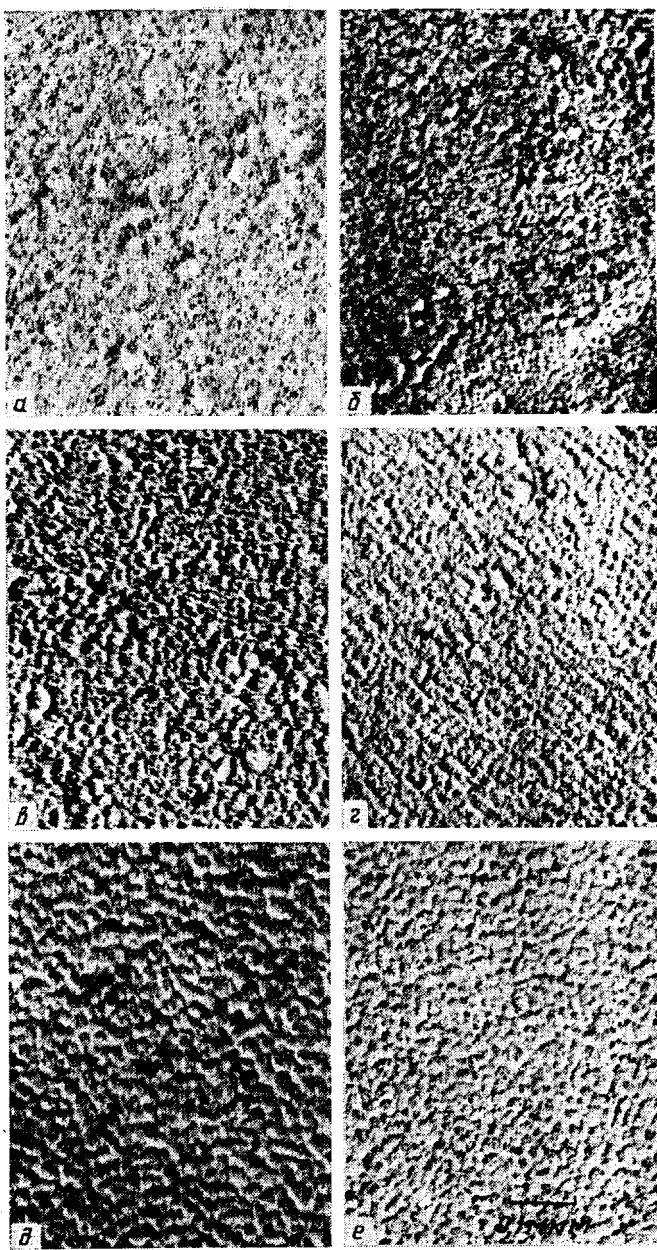


Рис. 6. Морфология отверженных эпоксифенолформальдегидных пленок в зависимости от времени форконденсации и ММ эпоксидных олигомеров: а – 2170, 0 ч; б – 1700, 0 ч; в – 2170, 2,5 ч; г – 1700, 4,5 ч; д – 2170, 4,5 ч; е – 2580, 2,5 ч

гомеров и образуются смешанные ассоциаты. Как эпоксидные, так и фенолформальдегидные олигомеры могут образовывать поликомплексы за счет межмолекулярных водородных связей, и форконденсация способствует совместности компонентов и образованию более однородной сетки при отверждении. Размытость границ между глобулами в пленках указывает на небольшую разницу сил внутри- и межглобулярного взаимодействия.

Таким образом, на стадии форконденсации эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров не происходит химического взаимодействия между олигомерами; по-видимому, при этом изменяется структурная организация растворов. Отверждение композиций сопровождается незначительными изменениями в ИК-спектрах в области ν_{C-O} алифатических спиртов и эфирных мостиков и $\nu_{C=C}$ бензольных ядер. Химический состав поверх-

яостных и объемных слоев полимера идентичен, т. е. преимущественная адсорбция компонентов отсутствует. Исходные олигомеры и отверженные пленки аморфны. Надмолекулярная структура пленок глобуллярна, и размер глобул несколько увеличивается при увеличении ММ олигомеров, а также в ходе форконденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подшивалова В. Г., Жебровский В. В., Якубович С. В., Гуревич Т. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 2, с. 17.
2. Жебровский В. В., Носова Л. С., Лило Г. С., Бабаева Е. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 4, с. 27.
3. Подшивалова В. Г., Жебровский В. В., Якубович С. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 5, с. 30.
4. Маркевич М. А., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 626.
5. Кузав А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2082.
6. Харрик Н. Спектроскопия полного внутреннего отражения. М.: Мир, 1971. 682 с.
7. Carlsson D. J., Wiles D. M. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, № 5, p. 2397.
8. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Николаев П. В., Петрова Л. П. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. Синтез и исследование полимеров, 1980, № 110, с. 63.
9. Тризно М. С., Барсова В. В., Полоскина Л. П., Рыбальченко Т. Г., Николаев А. Ф. Журн. прикл. химии, 1971, т. 44, № 6, с. 1339.
10. Беляев Ю. П., Тризно М. С., Николаев А. Ф. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 7.
11. Wagner E. R., Greff R. J. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 8, p. 2493.
12. Duval M., Bloch B., Kohn S. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 7, p. 1585.
13. Шустрова В. П., Кроль М. С., Вырский Ю. П., Рогожкина Е. Ф., Соколова Н. Ф., Жуковский С. С., Силинг М. И., Цыганкова Н. Я. Пласт. массы, 1976, № 9, с. 65.
14. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 259 с.
15. Турусов Р. А., Буба К. Т., Фрейдин А. С., Суляева З. П., Бабич В. Ф., Андреевская Г. Д. В кн.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 88.
16. Сухарева Л. А., Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Светлакова Т. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1982, № 1, с. 10.
17. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
18. Силинг М. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолек. соед., 1977, т. 11, с. 119.
19. Комарова Л. И., Коршак В. В., Сергеев В. А., Козлов Л. В., Локшин Б. В. Журн. прикл. спектроскопии, 1967, т. 6, № 4, с. 501.
20. Берлин А. А., Цвехиховский Г. И., Асеева Р. М., Белова Г. В., Бавер А. И. Пласт. массы, 1969, № 1, с. 23.
21. Киселев М. Р., Евко Э. И., Лукьянович В. И. Завод. лаб., 1966, т. 32, № 2, с. 201.
22. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972. 320 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.IX.1983

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FREE FILMS ON THE BASIS OF EPOXYDIANE AND PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS

MARKEVICH M. A., KUZAEV A. I., VLADIMIROV L. V.,
SHASHKIN D. P., KISELEV M. R., CHURAKOV V. V.

Summary

The absence of chemical interaction between epoxydiane and resol phenolformaldehyde oligomers during their heating in ethylcellosolve solution at 120° during 5 h has been shown by GPC method. Curing of compositions at 200° is accompanied by the changes of IR-spectra in absorption regions of vibrations of C—O bonds of aliphatic alcohols and ester bridges and C=C bonds of benzene rings related with crosslinking of oligomers. The identity of chemical composition and structure of surface and volume layers of the polymer has been shown by attenuated total reflection IR-spectroscopy method. Initial oligomers and films on their basis are X-ray amorphous. Supermolecular structure of films is globular and the size of globules is slightly enhanced with increase of MM of oligomers.