

УДК 541.64+541.126]:543.51

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

И. М. ЛУКАШЕНКО, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, А. А. ШУБИН
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Для получения карбонизованных углеродных материалов в качестве связующих широко используются фенолформальдегидные смолы, способные в определенных условиях образовывать пространственную структуру и обеспечивать высокий выход кокса при последующей обработке.

Настоящая работа посвящена изучению методами дериватографии и пиролизической масс-спектрометрии (ПМС) термического поведения композиции, полученной

в 1 мин. При использовании метода ПМС пиролиз образцов проводился в ячейке, непосредственно присоединенной к трубке напуска модифицированного масс-спектрометра МХ 1303 в условиях линейно-программируемого нагрева со скоростью 10° в 1 мин в интервале температур $30-800^\circ$.

Масс-термограммы для суммарных продуктов деструкции строили по полному ионному току (ПИТ), а для отдельных продуктов — по интенсивностям их характе-

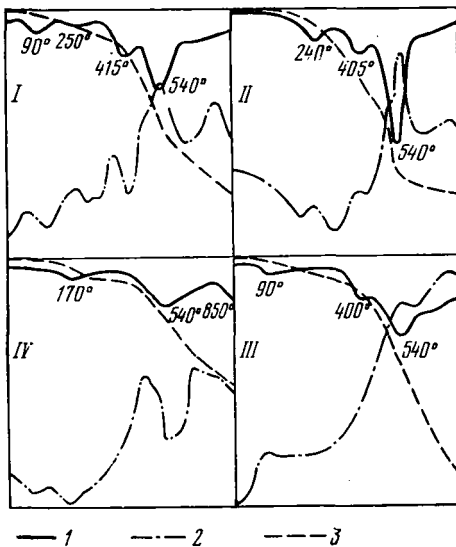


Рис. 1. Дериватограммы композиции и ее составляющих.

I—IV — соответственно образцы: 1 — ДТГ; 2 — ДТА; 3 — ТГ.

на основе новолачной фенолформальдегидной смолы, и ее составляющих.

Объекты исследования: новолачная фенолформальдегидная смола СФ-010 (образец I); смола с добавлением 11% уротропина без отверждения (образец II); смола, отвержденная уротропином (образец III); композиция (образец IV), включающая наряду со связующим (новолачная смола с уротропином) углеродное волокно 60% и полученная при нагревании до 160° под давлением.

В работе применялся дериватограф фирмы MOM. Образцы исследовали в токе азота со скоростью подъема температуры 10°

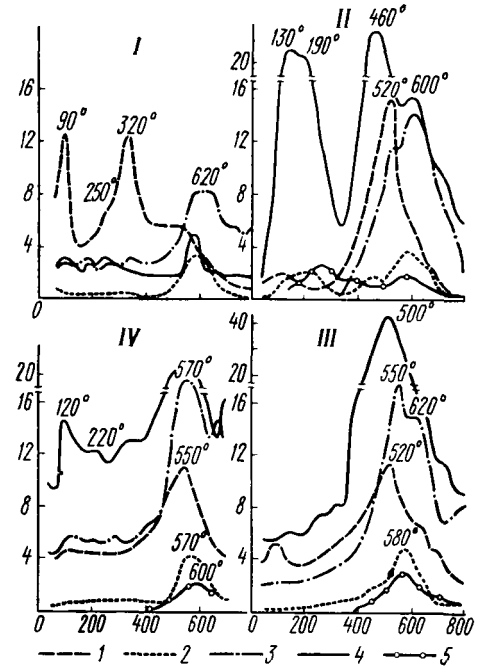


Рис. 2. Масс-термограммы отдельных продуктов пиролиза образцов композиции и ее составляющих (I—IV).

1 — вода; 2 — метан; 3 — оксид углерода; 4 — амины; 5 — аммиак.

ристических пиков [4].

В продуктах пиролиза исследованных образцов идентифицированы: H_2O (масса 18); CH_4 (масса 16); CO (масса 28); NH_3 (масса 17); CO_2 (масса 44); фрагменты, содержащие аминогруппу и ион с массой 44; группы, определяемые по суммам характеристических пиков с массами 94, 107, 108, 121, 122, 135, 136 ($\Sigma 94$), — фенолы и их гомологи; 77, 78, 91, 92 ($\Sigma 78$) —

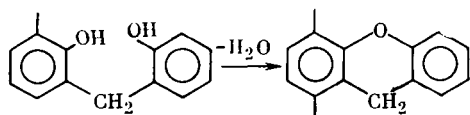
бензональные соединения; 181, 182, 195, 196, 209, 210 (Σ 182) — кислородсодержащие ароматические соединения нефенольного типа; 152, 165, 166, 178, 191, 192, 205, 206 (Σ 152) — полициклические ароматические углеводороды.

Дериватограммы анализируемых образцов представлены на рис. 1, а масс-термограммы выхода отдельных продуктов пиролиза — на рис. 2 и 3.

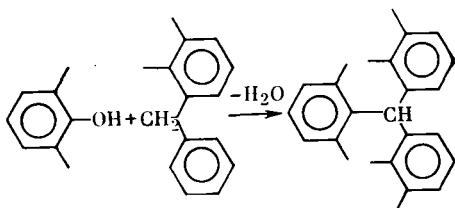
На термограммах можно отметить три температурные области выделения суммарных продуктов при нагревании: от начала нагрева до 250—300°, 300—600° и выше 600°.

В 1-й температурной области пик с максимумом 90—100° наблюдается на ДТГ-кривых (рис. 1) образцов I, III и IV. Он связан с выделением адсорбированной воды (рис. 2, I, III, IV), наиболее интенсивный ее выход с максимумом 90° в образце I (рис. 2, Y). Указанным пикам соответствуют эндоэффекты на кривых ДТА.

Для образца I характерно также интенсивное выделение воды в интервале температур 150—400° с плечом на термической кривой при 250° с максимумом при 320°. Поскольку в новолачной фенольной смоле содержится в основном фенольные гидроксильные группы и практически отсутствуют метилольные группы, как в резольной смоле, выделение воды в данной температурной области происходит, вероятно, за счет их отрыва. В работе [3] предложены следующие схемы (1 и 2) дегидратации за счет фенольных гидроксильных групп с замыканием циклов и этих



групп при их взаимодействии с метиленовыми мостиками.



Одновременно с выделением воды при нагревании образца I происходит интенсивный выход фенольных фрагментов с такими же максимумами на соответствующих термических кривых. Он в основном завершается к 400° на масс-термограммах (рис. 3, I) и к 430° на ДТГ-кривых (рис. 1, I). Потеря массы в данной области составляет 13,8 %¹, т. е. ~37 % общей потери.

Выше 400° уменьшается содержание воды и фенолов в продуктах деструкции (максимум их выделения при 480°), а при более высоких температурах с максимумом при 530° выделяются в значительных количествах бензольные фрагменты и различ-

ные полициклические соединения (рис. 3, I), что соответствует интенсивному пику на ДТГ-кривой с максимумом 540°. Потеря массы, приходящаяся на эту область, составляет 18,4 % (~48 % общей). Рассматриваемый процесс заканчивается к 600°. Выше 600° активно выделяются метан, CO и CO₂.

Видимо, процессы, происходящие в смоле при нагревании от 200 до 600°, можно разделить следующим образом. На первой стадии — до 400° — деструктивные про-

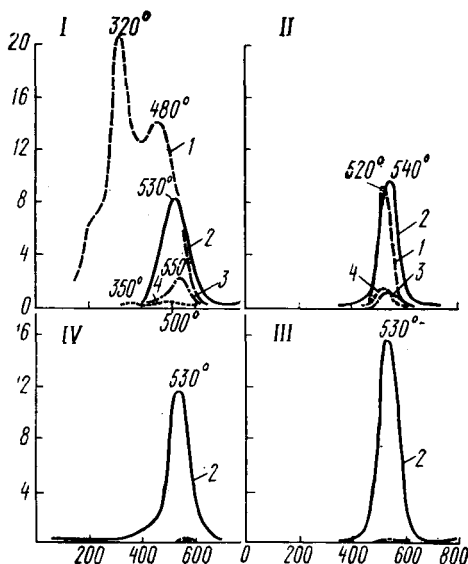


Рис. 3. Масс-термограммы отдельных продуктов пиролиза образцов (I—IV).

1 — фенолы и их гомологи; 2 — бензональные; 3 — полициклические ароматические углеводороды; 4 — полициклические кислородсодержащие ароматические.

цессы сопровождаются активным структурированием с образованием конденсированных структур и мостиковых связей в основном за счет процессов дегидратации части фенольных гидроксидов и последующих циклизации и дегидроциклизации структурных фрагментов, содержащих и не содержащих фенольные гидроксиды. Вторая область — от 400 до 600° — соответствует разрушению образованной системы с дальнейшей ее перестройкой в более конденсированную. Выше 600° наблюдается коксообразование с активным разрушением метиленовых мостиков. Это в некоторой степени подтверждается сложным характером соответствующей ДТА-кривой, состоящей из чередующейся системы примерно одинаково интенсивных эндо- и экзоэффектов, отвечающих как разрыву связей, так и образованию новых связей, что может свидетельствовать о равной вероятности процессов деструкции и структурирования.

Процесс отверждения в вакууме фенольной смолы резольного типа [5] проходил с выделением воды при значительно более низкой температуре (160°), чем новолачной фенольной смолы (~320°). Это объясняется тем, что в первом случае дегидратация в основном связана с метильными группами, которые разрушаются при более

¹ Потеря массы дана в процентах к первоначальной.

низкой температуре. Поэтому в отличие от самоотверждающихся резольных фенольных смол новолачные полимеры отверждаются обычно при температуре $\sim 150^\circ$ и наличии 10—15 % уротропина.

На ДТГ-кривой (рис. 1, II), неотвержденной смолы с уротропином имеется пик с максимумом при 240° , практически отсутствующий в случае отвержденного образца III. В этом температурном интервале, по данным масс-спектрометрии, активно выделяются фрагменты, характеризующиеся интенсивным пиком иона с массой 44, и со значительно меньшей интенсивностью ионы с массой 17. В масс-спектрах чистой смолы в указанной температурной области ион с массой 44 отсутствует. Его наличие обусловлено присутствием в смоле уротропина. Поэтому сравнились масс-спектры уротропина (гексаметилен-тетрамин- $C_6H_{12}N_4$), приведенный в работе [6] и полученный нами. В анализируемых масс-спектрах максимален по интенсивности ион с массой 42, молекулярный ион с массой 140 составляет 25,3 % максимального, а ион с массой 44 — всего 1,8 %. Масс-термограмма уротропина, полученная методом ПМС, показывает, что в области температур 100— 300° , кроме ионов с массами 140 и 42, интенсивно образуется ион с массой 44. С помощью масс-спектрометрии высокого разрешения показано, что ион с массой 44 является азотсодержащим и представляет собой ион типа $(C_2H_6N)^+$.

Как показано в работе [1], термический распад уротропина приводит к образованию ди- и триметиленаминовых мостиков при отверждении смолы. При дальнейшем повышении температуры сначала распадаются мостики 2-го типа, а затем 1-го. Распаду этих связей способствует фенол. Указанные превращения, сопровождающиеся выделением аммиака, метил-аминов и других соединений, приводят в основном к образованию метиленовых и диметиленовых мостиков между молекулами олигомеров. Появляются также термостабильные азометиновые связи: $(-CH=N-CH_2-)$. Так как в масс-спектре диметиламина [6] максимальным является ион с массой 44, его можно использовать для идентификации в образующихся продуктах диметиламина.

Таким образом, при отверждении исследуемой смолы уротропином (образец II) интенсивно выделяются метиламины, а выделение NH_3 очень слабое, что противоречит имеющимся данным [1].

В масс-термограммах отвержденного образца III и в композиции (образец IV) в температурной области 100— 300° в отличие от неотвержденной смолы с уротропином выход иона с массой 44 незначительный, что указывает на наличие процесса доотверждения в этих образцах.

Следующая температурная область ($>300^\circ$ в вакууме и $>400^\circ$ в инертной среде) характеризуется большим сходством термограмм для всех образцов (II—IV). Здесь имеются интенсивные пики с максимумами 540° на ДТГ-кривых и 520° на масс-термограммах. На ДТА-кривых в рассматриваемой области для образцов II, III, IV незначительный эндопик переходит в четкий, большой экзопик. Потеря массы, приходящаяся на эту область, составляет 33,6; 34,7 и 16,2 % соответственно для образцов II, III и IV. Меньшая потеря массы в последнем случае объясняется влиянием добавленного углеродного волокна.

По данным масс-спектрометрии, для всех указанных образцов в отмеченном температурном интервале активно выделяются фрагменты, дающие ион с массой 44. В отличие от ранней стадии, где ион 44 связан с разрушением уротропина, в этой температурной области ион с массой 44 образуется за счет разрушения мостиков, соединяющих аминогруппы. Процесс продолжается до 650° , что указывает на аномальную термостабильность мостиков, содержащих аминогруппу в структуре полимера.

В случае неотвержденной смолы с уротропином в отличие от исходного образца наблюдаются одностадийное и примерно равное выделение бензолных и фенольных структур, а также значительно меньшее количество полициклических ароматических фрагментов. Для образцов III и IV характерны отсутствие в продуктах пиролиза фенольных структур и резкое снижение выделения полициклических. Вероятно, при отверждении смолы уротропином в вакууме с большой скоростью остается малое количество свободных фенольных ядер, в то время как в отвержденных на воздухе под давлением образцах такие структуры практически отсутствуют.

Выделение NH_3 , H_2O , CH_4 и CO происходит выше 600° и сопровождается экзотермическим эффектом на ДТА-кривой. Общая потеря массы к 800° для образца IV составляет 22 %, что значительно меньше, чем в образцах II и III (соответственно 39 и 44 %).

Следовательно, при термостабилизации композиционного материала на основе фенолформальдегидного связующего (термообработка до 200— 300°) увеличивается степень отверждения полимерной матрицы, т. е. происходит доотверждение, в результате чего, вероятно, и возрастает термостойкость композиции. При повышении температуры до 600° начинается термодеструкция связующего, сопровождающаяся разрушением аминных мостиков. Это приводит к увеличению пористости и ухудшению механических свойств материалов, что согласуется с данными работы [2]. Выше 600° наблюдается активное коксообразование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты. М.: Химия, 1978, с. 39. — 2. Колесников С. А. Термостойкость пластиков конструкционного назначения. М.: Химия, 1980, с. 49. — 3. Фиалков А. С. Углеродистые материалы. М.: Энергия, 1979, с. 85. — 4. Хмельницкий Р. А.,

Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980, с. 71. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Морозова Т. П. Термическое поведение фенолформальдегидных

СМОЛ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ОБРАБОТКИ. — Lafferty. New-York — London — Sydney —
Изв. ТСХА, 1982, вып. 2, с. 179—182.— Toronto, 1969.
6. Atlas of Mass Spectral Data. Vol. 1/Ed.
E. Etenhagen, S. Abrahamsson, T. W. Mc-

Статья поступила 31 мая 1983 г.

SUMMARY

By methods of derivatography and pyrolytic mass-spectrometry thermal behaviour of composition based on phenolformaldehyde resin and its componenets was studied.

Under thermal treatment up to 200—300°C degree of hardening polymere matrix is found to increase. Under temperatures up to 600°C thermodestruction of binding matter begins accompanied by destruction of amine bridges. Above 600°C active processes of coke formation take place.