

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ОБРАБОТКИ

Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, Т. П. МОРОЗОВА

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) широко используются как связующие для изготовления различных наполненных материалов, о качестве которых в ряде случаев судят по показателям их термического разложения. В связи с этим представляет интерес получение термических характеристик ФФС.

Нами исследовались образцы ФФС (резольного типа), последовательно обработанных следующим образом: исходная смола (I) была отверждена при температуре 120° (II), отвержденный образец затем запрессовывался (III) и размалывался на мельнице (IV).

Термические характеристики этих смол были получены методами пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) и дериватографии.

С помощью метода ПМС, принципы которого описаны в работе [2], определяли состав продуктов деструкции, динамику их выделения, кинетические и термические характеристики образцов ФФС. Образец (0,5 мг) помещали в пиролитическую ячейку, непосредственно присоединенную к трубке напуска модифицированного масс-спектрометра МХ 1303. Пиролиз проводили в условиях линейно-программируемого нагрева со скоростью 10° в 1 мин в интервале температур 30—800°. При этом производи-

лась периодическая съемка масс-спектров. Масс-термограммы для суммарных продуктов деструкции строили по полному ионному току (ПИТ), а для отдельных продуктов — по интенсивностям их характеристических пиков.

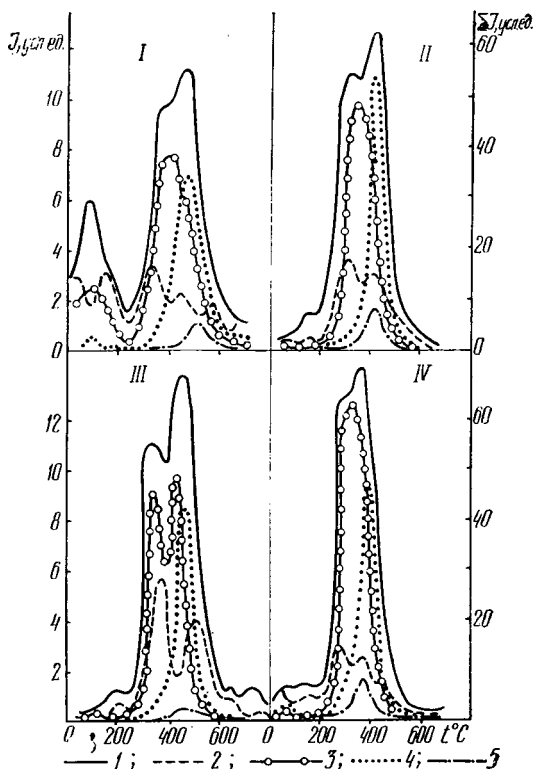
В продуктах пиролиза исследованных образцов идентифицированы: H₂O (масса 18), CH₄ (16), CO (28), CO₂ (44), а также группы, определяемые по суммам характеристических пиков, с массами: 94, 107, 108, 121, 122, 135, 136 (Σ94) — фенолы и их гомологи; 77, 78, 91, 92 (Σ78) — бензойные соединения; 181, 182, 195, 196, 209, 210 (Σ182) — кислородсодержащие ароматические соединения нефенольного типа; 152, 165, 166, 178, 191, 192, 205, 206 (Σ152) — полициклические ароматические углеводороды.

Качественный состав продуктов пиролиза исследованных образцов практически одинаков, но в содержании отдельных компонентов наблюдались различия (таблица).

Динамика суммарного выделения продуктов и выходы отдельных групп соединений, образовавшихся при пиролизе исследуемых смол, приведены на рисунке. Имеется две основные температурные области выделения суммарных продуктов при нагревании образцов ФФС: от начала нагревания до 200—250° и от 200—250 до 500—600°. Для

Содержание основных компонентов в продуктах пиролиза образцов ФФС (% к ПИТ)

Соединение	Образцы ФФС			
	I	II	III	IV
Метан	19,8	17,6	11,2	11,0
Вода	39,1	28,9	30,8	21,2
Оксид углерода	0,3	10,0	14,3	11,4
Диоксид углерода	1,0	23,2	7,7	15,2
Фенол и гомологи	21,9	16,0	17,4	23,9
Бензол и гомологи	10,5	7,5	7,7	8,9
Полициклические ароматические	1,4	1,8	0,8	1,9
Полициклические кислородсодержащие ароматические	0,7	1,9	0,7	2,0



Масс-термограммы пиролиза образцов ФФС (I — IV).

Суммарное выделение летучих продуктов (1) и отдельных продуктов пиролиза ФФС: воды (2), фенолов и его гомологов (3); бензойных соединений (4), полициклических ароматических углеводородов (5).

образцов I и III заметно выделение продуктов и при температуре выше 600°.

В интервале 200—600° суммарные продукты пиролиза выделяются с высокими скоростями в две стадии и особенно интенсивно в более высокотемпературной стадии, что наиболее заметно на примере образца III.

Следует отметить, что температуры максимумов выделения продуктов в обе стадии наиболее низки для образца IV. По этому показателю образцы можно расположить в следующий ряд: $IV < II < III < I$. Таким образом, если считать область температур 200—600° областью деструкции [1], можно утверждать, что наиболее термостабильным является исходный образец.

Самый интенсивный пик на термической кривой до 250° отмечен у исходного образца (рисунок) и, как показывает масс-спектральный анализ, обусловлен он в основном выходом воды, бензола, фенола и крезола. Присутствие указанных продуктов в образце I связано, вероятно, с неполным превращением исходного сырья и испарением при нагревании примесных компонентов. Для остальных образцов в области температур 40—250° характерно лишь незначительное выделение этих продуктов. Однако у образца IV до 100° отмечен за-

метный выход полициклических ароматических и кислородсодержащих соединений.

Энергия активации, рассчитанная по методике [3], при освобождении воды в низкотемпературной области для образца I составляет 49,7 кДж/моль, что совпадает с литературными данными [4]. Вероятно, при нагревании неотвержденной ФФС до 250° происходит активное отверждение смолы при температуре 160° в условиях вакуума с выделением воды, далее осуществляется процесс деструкции смолы, отвержденной в вакууме. Для остальных образцов также наблюдается процесс доотверждения, однако он протекает с гораздо меньшей интенсивностью. Определенным доказательством этого предположения является выделение значительно большего количества воды при пиролизе образца I (таблица), чем при пиролизе других образцов.

Отверждение образца I в вакууме приводит к тому, что в структуре присутствуют очень малые количества «окисленных» группировок, которые вызывают образование при пиролизе оксида и диоксида углерода. Количество последних при пиролизе образца I примерно в 10—20 раз меньше, чем в образцах II—IV.

Сделанные предположения подтверждаются данными термического анализа. Термическое поведение образцов ФФС исследовалось на дериватографе фирмы МОМ в токе азота. ДТГ-кривая для исходной ФФС существенно отличается от ДТГ-кривой трех других образцов прежде всего наличием дополнительных довольно интенсивных реакций. На ДТГ-кривой в области температур 120—190° имеется сложный пик, связанный с отверждением ФФС в условиях инертной среды; он сопровождается четким эндоэффектом, соответствующим выделению воды. Одновременно идет формирование отвержденной структуры, что сопровождается четким узким экзоэффектом. Потеря массы на этой стадии составляет 19,6%.

Одним из основных продуктов деструкции ФФС являются фенольные компоненты. В пиролизатах образцов I и IV их содержится больше, чем в образцах II и III (таблица). Выделяются эти продукты во всей области деструкции и главным образом в низкотемпературной ее стадии. При пиролизе образца III на термограмме выхода фенолов наблюдаются два четко разрешенных, достаточно узких пика в диапазоне температур 200—300 и 300—400°, причем более интенсивен пик с максимумом при 440°. Вероятно, в этом случае фенольные компоненты выделяются из различных по структуре участков макромолекулы, модифицированных в процессе прессования. Эффективная энергия образования фенолов для образцов II и IV составляет 86,7 и 96,0 кДж/моль, для образцов I и III, где выделение фенолов происходит в две стадии, — 83,9 и 139,4 кДж/моль (1-я стадия) и 144,7 и 190,6 кДж/моль (2-я).

Для высокотемпературной стадии пиролиза всех смол характерен интенсивный выход бензолов и его гомологов. Общее содержание указанных структур в продук-

тах пиролиза исследуемых образцов примерно одинаковое. В наиболее узком диапазоне температур (350—500 и 300—450°) и с самой высокой скоростью эти структуры выделяются при пиролизе образца II. Широкие размытые пики наблюдаются на термограммах фенолов и бензолов исходной смолы. Высокие значения энергии активации образования бензолов характерны для образцов II, III и IV — соответственно 185,3; 149,2 и 125,0 кДж/моль. Нагревание наиболее регулярно построенного образца I сопровождается медленными процессами деструкции и синтеза, поэтому энергия активации выделения продукта структурирования бензола низкая.

В области деструкции в тех же температурных интервалах, в которых выделяются бензолы, происходит выделение полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений. Максимум их содержится в продуктах пиролиза образцов IV и II, и с наибольшей скоростью они выделяются, как и в случае бензолов, при пиролизе этих смол.

Для всех изученных образцов выделение воды при пиролизе представляет собой многостадийный процесс. Деструкция начинается с интенсивного выделения воды, и первая стадия дегидратации в основном заканчивается к моменту максимального выделения фенольных структур в интервале 250—300°. Энергия активации при образовании воды в этой области деструкции для образцов II и IV составляет соответственно 61,8 и 80,2 кДж/моль, для образцов I и III — 104,7 и 110,4 кДж/моль. Вторая стадия выделения воды сопровождается выходом бензольных и полициклических структур. Исключение составляет образец III, где в области 350—450° вода не выделяется, что подтверждает высказанное выше предположение о структурировании образца в процессе прессования. Энергия активации выделения воды на этом этапе для образцов I, II и IV составляет соответственно 114,4; 105,0; 89,4 кДж/моль. Третья стадия дегидратации более интенсивна у образца III в интервале температур 450—600°. Последний этап образования воды характеризуется значениями активации 157,7 кДж/моль для образца II и 170,7; 170,9 и 191,8 кДж/моль соответственно для образцов IV, III и I. Высокие энергии активации связаны с реакциями конденсации, идущими при формировании уплотненной нелетучей структуры. В этой области осуществляется также интенсивное дегидрирование [4].

Таким образом, для исходного образца смолы, отвержденного в вакууме, процессы деструкции и образования основных продуктов происходят в самом широком температурном интервале и с самыми высокими температурными максимумами. В этом образце больше, чем в других, выделяется бензолов, фенолов и воды, причем вода выделяется во всех температурных областях.

Известно, что в образовании полимерного углеродного каркаса трехмерной пространственной структуры отвержденной смо-

лы участвует значительная часть метиленовых мостиков, формирующихся за счет метиленовых групп и водорода фенольного кольца [1]. При отверждении смолы на воздухе идут реакции окисления метиленовых и метилольных групп до карбонильных и карбоксильных, конкурируя с реакциями синтеза, одновременно освобождается вода [4].

Как следует из приведенных выше данных о термическом поведении образцов смол, отвержденных в вакууме и на воздухе, окисление приводит к снижению термической стабильности смолы. При этом в продуктах пиролиза образца II уменьшается содержание фенольных структур и увеличивается количество бензольных и полициклических структур. Вероятно, при повышении температуры меж- и внутримолекулярная дегидратация за счет фенольных гидроксильных групп приводит к образованию структур кантенного и дифенилэфирного типов соединений [1].

Выход коксового остатка, который определяли по ТГ-кривой, полученной на дериватографе, выше для образца II. Образец III имеет резко выраженную двухстадийность процесса деструкции со сдвигом в более высокую температурную область, чем у образца II. Снижение количества полициклов и увеличение скорости выделения фенолов в более высокотемпературной области деструкции практически в отсутствие процессов дегидратации свидетельствуют о разрушении разных по стабильности участков в макромолекуле смолы, образовавшихся при прессовании. Можно предположить, что структурирование отвержденных образцов ФФС при нагревании и прессовании происходит за счет фенольных гидроксильных групп и, вероятно, приводит к образованию сходных структурных участков в макромолекулах.

Результаты исследования прессованной смолы, прошедшей далее обработку на мельнице (образец IV), подтверждают сделанные предположения. Во-первых, при нагревании этого образца полициклы, фенолы и бензолы выделяются при температурах до 100°, что можно объяснить механодеструкцией образца, уже содержащего структурированные участки в макромолекуле вследствие прессования. Увеличение выхода фенолов, бензолов и полициклов при деструкции образца IV, появление пика воды на термограмме при разрушении структурированных участков макромолекулы указывают на разрыхление структуры образца в процессе механодеструкции.

Анализ дериватограмм показал, что механодеструкция, так же как и окисление, усиливает процесс коксообразования при снижении термостабильности образца. Значение коксового остатка при 900° для неотвержденной ФФС составило 39,3%, для отвержденного образца (II) — 62,2, для образца после пресса (III) — 51,1, для образца после мельницы (IV) — 54,1%.

С увеличением температуры деструкция идет из структурированной макромолекулы, причем при пиролизе отвержденной на воздухе смолы скорости образования про-

дуктов из структурированной макромолекулы более высокие. Различия в методах обработки обуславливают различия в построении макромолекул ФФС: наиболее однотипно построена трехмерная структура ФФС, отвержденной в вакууме. В результате температурного отверждения на воздухе образуются окисленные участки в макромолекуле, а при обработке прессованием — структурированные, более жестко связанные, содержащие полициклы участки в макромолекуле. Размол прессованного

образца сопровождается механодеструкцией и возникновением большого числа несшитых концов в макромолекуле ФФС.

Таким образом, пиролиз исследуемых ФФС представляет собой совокупность реакций разложения и синтеза, причем в более высокотемпературной области преобладают реакции синтеза, приводящие к карбонизации образца. Деструкция в этой области идет в основном для структурированных участков макромолекулы смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Смуткина З. С., Берлин А. А., Касаточкин В. И. О термических превращениях карбо- и гетероцепных полимеров. В сб.: Структурная химия углерода и углей, 1969. М.: Наука, с. 161.— 2. Калинин Г. А. Разработка метода пиролитической масс-спектрометрии для анализа эпоксидных смол. Автореф. канд. дис. М., 1979.— 3. Калин-

кевич Г. А., Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Кончиц В. А., Хмельницкий Р. А. Об определении кинетических параметров по характеристическим точкам на кривых ДТГ. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 5, с. 201—204. — 4. Shulman G. P., Lochte H. W. — J. of Appl. Pol. Sci., 1966, vol. 10, p. 619—635.

Статья поступила 3 июня 1981 г.

SUMMARY

The behaviour of four samples of phenol-formaldehyde resins (PFR) solidificated by heating in vacuum and in the air, pressed and ground has been studied by means of pyrolytic mass spectrometry. It is shown that the difference in methods of treatment leads to differences in the construction of macromolecules of PFR; the same constructions are formed in the three-dimensional structure of PFR solidificated in vacuum. Thermal solidification in the air leads to formation of an oxidated section of the macromolecule, the treatment by pressing — to arising of structured, more hard-bound sections of macromolecules containing polycycles. Grinding of a pressed sample is accompanied by mechanodestruction and by arising of a big number of not cross-linked ends of PFR macromolecule.