

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. СЛОНИМСКИЙ, академик В. А. КАРГИН  
и Л. И. ГОЛУБЕНКОВА

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ**

Механизм отверждения фенольно-формальдегидных смол остается до сих пор не совсем ясным<sup>(1)</sup>. Существует различие в представлениях о химизме отверждения смол, а также о физической структуре смолы<sup>(2-4)</sup>. Нам представлялось существенным исследовать изменение механических свойств этих смол на всех стадиях процесса отверждения, используя при этом современные представления о свойствах и строении полимеров<sup>(5, 6)</sup>.

Образцы резольных смол на разных стадиях отверждения, полученные конденсацией фенола с формальдегидом (молярное соотношение 6 : 7) в присутствии аммиака, изучались на динамометрических весах<sup>(5)</sup> и других приборах в широком интервале температур, нагрузок и времен воздействия. Кроме того, изучалось набухание и растворимость резитола, а также механические свойства его студней.

1. Резол. В результате измерений упругих и вязких свойств резола было установлено:

1) Температура застеклования резола повышается с глубиной конденсации, перемещаясь от температур ниже нуля до комнатных.

2) При одной и той же глубине конденсации температура застеклования зависит от величины сжимающего напряжения, уменьшаясь с его увеличением (повышение напряжения в 25 раз перемещает температуру застеклования на 40°).

3) Температурная зависимость деформации, развивающейся за определенное время под действием постоянного сжимающего напряжения, существенно меняется при изменении величины напряжения. При малых напряжениях (0,03 кГ/см<sup>2</sup>) обнаруживаются все три физических состояния, характерные для аморфных линейных полимеров. При больших же напряжениях (0,7 кГ/см<sup>2</sup>) высокоэластическое состояние исчезает, и резол проявляет механические свойства, аналогичные низкомолекулярным жидкостям. Эта зависимость существования эластичности от величины напряжения имеет обратимый характер.

4) Истинная вязкость смолы, вычисляемая по закону вязкости Ньютона, равна 10<sup>7</sup> — 10<sup>9</sup> пуаз и зависит от величины напряжения, уменьшаясь с возрастанием напряжения и увеличиваясь при его уменьшении. Эти обратимые изменения вязкости сопровождаются необратимым ее возрастанием после каждой деформации образца смолы, даже при таких температурах, при которых недеформируемая смола не обнаруживает никаких изменений за то же самое время. По мере увеличения глубины процесса отверждения резола влияние напряжения на вязкость уменьшается.

5) Смола в стеклообразном состоянии обнаруживает относительно высокую деформируемость, совпадающую по порядку величины с дефор-

мируемостью полихлорвиниловых стекол и примерно вдвое большую, чем у стеклообразного полиизобутилена.

Таким образом, резол проявляет комплекс свойств, близкий к комплексу термомеханических свойств линейных полимеров, но в то же время отличающийся от него. Высокая деформируемость этих смол в стеклообразном состоянии может быть обусловлена только рыхлостью упаковки молекул вследствие их малой гибкости. С другой стороны, высокая хрупкость стекол резола и невысокие значения температуры застеклования свидетельствуют о низком молекулярном весе, несколько возрастающем в процессе отверждения.

Обратимые изменения вязкости смолы при изменениях величин сил, вызывающих течение, указывают на наличие в резоле вторичных цепных образований. Быстрая обратимость этих изменений свидетельствует о физической природе взаимодействий, приводящих к образованию этих вторичных цепных структур. Этот же вывод вытекает и из исчезновения высокоэластического состояния резола при воздействии больших сил и из его появления при переходе от больших сил к малым. Ускоренное необратимое возрастание вязкости резола, подвергаемого деформации, указывает на существенное влияние деформации на скорость отверждения. Поскольку скорость реакции отверждения в резоле при комнатной температуре определяется скоростью диффузии реагирующих групп, то, вследствие высокой вязкости смолы, она очень мала, и реакция практически не развивается. Всякая деформация вызывает взаимные перемещения взаимодействующих групп, повышает этим вероятность их столкновения и, следовательно, ускоряет реакцию.

Поэтому изучение влияния химических реакций отверждения на механические свойства смолы должно быть дополнено исследованием влияния механических деформаций на скорость самих химических реакций. Разделение этих двух взаимосвязанных сторон процесса неизбежно должно приводить к ошибочным выводам как о механических свойствах резольных смол, так и о характере протекающих в них химических реакций.

**2. Резултаты.** В результате измерений упругих свойств резитола и его студней, а также процессов набухания и растворения этих смол было установлено:

1) Деформации резитола значительны и являются (вплоть до разрушения) полностью обратимыми, однако процессы развития высокоэластических деформаций и особенно восстановления исходной формы образца протекают при 25—35° очень медленно. Повышение температуры, как и следовало ожидать, резко ускоряет скорость этих процессов.

2) Циклогексаноновые студни резитола также являются высокоэластическими телами с ярко выраженными релаксационными свойствами. В равновесных состояниях эти студни хорошо подчиняются закону Гука.

3) Малоконденсированный резитол можно растворить в циклогексаноне прогревом при 100°. Более глубоко отвержденный резитол растворяется в циклогексаноне лишь при кипячении (155°). Студни резитола также растворяются в циклогексаноне при прогреве. Такие растворы, будучи сконцентрированы удалением циклогексанона, при длительном стоянии превращаются в студни (при 25°).

4) Студни резитола при нагреве изменяют свою структуру. Прогрев при 100° концентрированного студня вызывает дальнейшее его отверждение, проявляющееся в возрастании равновесного модуля упругости студня, определяемого (после прогрева) при 25°, при сохранении содержания растворителя. Понижение концентрации студня замедляет процесс отверждения. В случае циклогексаноновых студней изучавшегося нами резитола при содержании 30—35% растворителя прогрев уже не вызывал каких-либо изменений равновесного модуля упругости студня. Дальнейшее повышение содержания циклогексанона в студне (разбавление студня) вызывало уже уменьшение равновесного модуля упругости после

прогрева при 100°, а при достаточно длительном прогреве такие студни превращались в растворы. Студни резитола в нормальном бутиловом спирте продолжали отверждаться при 100° при всех содержаниях спирта вплоть до максимального в 35% (бутиловый спирт растворим в резитоле ограниченно), но скорость отверждения значительно снижалась при этом. Введение в состав такого студня еще нескольких процентов циклогексанона или повышение температуры до 117° приводило, как и в случае чистого циклогексанона, к изменению направления реакции отверждения, а при длительном прогреве — к растворению студня.

5) Равноконцентрированные студни, полученные разными путями (либо добавлением циклогексанона к резитолу, либо удалением при 25° циклогексанона из раствора резитола), обладали различными механическими свойствами и отличались по растворимости.

6) Резитол может быть при прогреве полностью растворен во многих растворителях (циклогексаноне, феноле, диоксане, трикрезоле, нормальном бутиловом спирте и др.), но растворимость его сильно зависит от размеров растворяемых образцов. Очень мелкие порошки растворяются полностью, в то время как крупные кусочки растворяются лишь частично.

Таким образом, резитол и его студни являются пространственно структурированными системами с не очень частой сеткой, что доказывает отсутствием истинной текучести и большими величинами высокоэластических деформаций, подчиняющихся (в случае студней) при равновесии закону Гука. Эти структуры обладают определенной подвижностью при температурах порядка 100°, что доказывается растворимостью резитола и его студней при прогреве, застудневанием таких растворов при длительном стоянии и изменением значений равновесных модулей упругости студней при прогреве как в сторону повышения, так и в сторону понижения. Зависимость направления этих изменений от концентрации студня и природы растворителя указывает на очень существенное влияние среды на процесс отверждения резитола.

Зависимость свойств студней резитола от способа их приготовления указывает на большое значение характера распределения связей, образующих пространственную структуру резитола. Аналогичное явление известно и для студней других полимеров (7, 8).

Зависимость растворимости резитола от величины частиц весьма интересна и легко объяснима. Поскольку растворение происходит лишь при прогреве, то внутренние области крупных частиц продолжают отверждаться, в то время как внешние, успевшие набухнуть, растворяются. Более глубокое отверждение внутренних областей снижает их способность к набуханию, вследствие чего эти области даже при максимальном набухании продолжают отверждаться, хотя и медленнее. Растворимость же их, естественно, исчезает. В случае очень мелких частиц происходит быстрое их набухание в целом, что сразу же замедляет процесс отверждения, при дальнейшем набухании изменяет его направление и приводит, наконец, к полному растворению. В связи с этим следует заметить, что частичная растворимость реакционноспособной смолы не может служить доказательством ее неоднородности. Для такого доказательства необходимо еще показать независимость растворимости от размера частиц. Как нами показано, это не выполняется для резитола.

3. Резит. Исследование упругих свойств резита при различных температурах показало:

1) Выше 150° резит обнаруживает значительные обратимые деформации, развивающиеся быстрее, чем у резитола. Ниже 120° резит теряет эластичность и застекловывается.

2) Равновесные деформации резита подчиняются закону Гука.

3) При более высоких температурах резиты при деформации обнару-

живают необратимые изменения формы, величина которых зависит от типа и режима деформации.

4) В резите в зависимости от температуры происходит дальнейшее отверждение или деструкция, проявляющиеся в изменениях равновесного модуля упругости. Скорости этих процессов зависят от величины приложенного напряжения.

5) В интервале температур от 120 до 200° существует зависимость между равновесным модулем упругости  $E_{\infty}$  и абсолютной температурой  $T$ , а именно,  $\ln E_{\infty} = \ln A + B/T$ , где  $A = 2,45 \text{ кг/см}^2$  и  $B = 2010 \text{ град}^{-1}$ .

6) Глубоко отвержденный резит не может быть полностью растворен. Растворимая часть резита является низкомолекулярным веществом.

Таким образом, подчинение равновесных деформаций резита закону Гука и его нерастворимость указывают на наличие в нем пространственной структуры. Эта структура обладает определенной внутренней подвижностью, так как прогрев при различных температурах вызывает противоположные по знаку изменения равновесного модуля упругости. Однако нерастворимость, при наличии высокоэластичности при высоких температурах, указывает на существование в резите весьма стабильных, но редких связей. Отсюда следует наличие в резите, по меньшей мере, двух типов узлов (подвижных и прочных), образующих пространственную структуру.

Появление остаточной деформации в резите, при наличии прочных (хотя бы и редких) связей между молекулами, может быть понято только как следствие реакционной способности этих смол, приводящей к фиксации прочными связями расположения молекул в деформированной структуре.

Пользуясь приведенной выше температурной зависимостью равновесного модуля упругости, соотношением Бартенева<sup>(9)</sup>  $E_{\infty} = \text{const } N^{2/3}$  и зависимостью числа узлов в сетке  $N$  от температуры:  $\ln N = \ln N_0 + U/RT$ , где  $U$  — теплота образования узла, находим  $U = 6,0$  ккал/моль узлов.

Найденная величина теплоты образования подвижных узлов в резите указывает на то, что они образуются за счет водородных связей, вероятно, вследствие взаимодействия метилольных групп. Следовательно, образование обратимых цепных и пространственных структур в резольных смолах за счет водородных связей играет определяющую роль в начальных стадиях отверждения и значительную роль в последней его стадии. Цепные образования, возникающие вследствие взаимодействий физической природы, определяют также высокоэластические свойства нафтеновых мыл и, вероятно, имеют вообще широкое распространение.

Научно-исследовательский институт пластмасс и  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
14 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Р. О. Powers, Ind. Eng. Chem., 45, № 5, 1063 (1953). <sup>2</sup> И. П. Лосев, Г. С. Петров, Химия искусственных смол, 1951. <sup>3</sup> В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1950. <sup>4</sup> T. S. Carswell, Rhenoplasts, Interscience Publishers, N. Y., 1947. <sup>5</sup> В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, № 5, 530, 540, 551 (1949). <sup>6</sup> П. П. Кобеко, Аморфные вещества, изд. АН СССР, 1952. <sup>7</sup> П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, ДАН, 67, № 4, 659 (1949). <sup>8</sup> Г. Л. Слонимский, Механические свойства полимеров и свойства их растворов, 1951. <sup>9</sup> Г. М. Бартенев, ЖТФ, 22, № 7, 1154 (1952).