

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. Ф. КАНАВЕЦ

О МЕХАНИЗМЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПЛАСТИКОВ (ПРЕССМАТЕРИАЛОВ)

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 II 1954)

Процессы превращения термореактивных смол в начальной стадии отверждения недостаточно изучены. Кинетика отверждения при переходе смол из резитола в резит изучалась в работе (1). Представляет интерес исследовать механизм превращения смол при переходе их из резола в резитол на разных стадиях изготовления технических термореактивных пресспорошков.

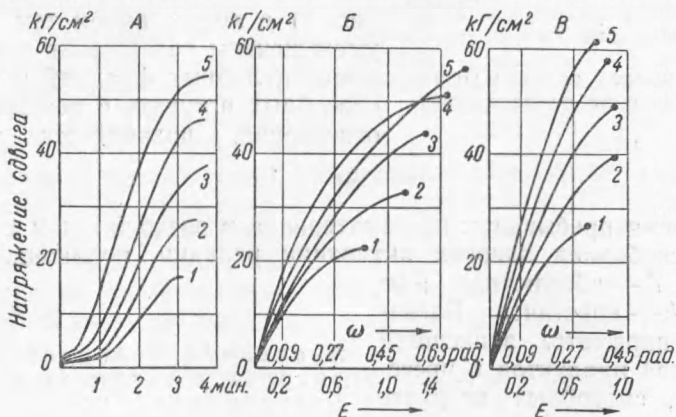


Рис. 1. Кинетика процесса отверждения и упруго-эластические свойства при 170° прессматериалов на разных стадиях изготовления. А — кинетика отверждения; Б — механические свойства материала на промежуточной стадии отверждения (до 10 кг/см^2); В — механические свойства в конечной стадии отверждения. ω — угол поворота в радианах; E — относительная деформация

Исследования проводились на пресспорошках, подвергавшихся разной продолжительности вальцевания, новолачного и резольного типов, изготовляемых суховальцованным способом, а также при разном времени тепловой обработки при сушке резольных прессматериалов эмульсионного способа производства.

Измерение кинетики процесса превращения смол в пресспорошках при переходе из одного состояния в другое, а также определение технологических свойств пресспорошков и упруго-эластических свойств отвержденных прессматериалов в изделиях, отпрессованных из пресспорошка, взятого на разных стадиях изготовления, производились по изменению напряжения сдвига при заданном градиенте скорости или по вязкости в зависимости от времени и от деформации на пластомере системы автора (1).

В результате проведенных измерений при различных температурах при давлении 350 кг/см² было установлено следующее:

1. По мере увеличения продолжительности вальцевания и тепловой обработки в процессе сушки (см. кривые 1—5 на рис. 1 А) термореактивные прессматериалы претерпевают изменения, которые характеризуются:

а) Уменьшением плавких и растворимых продуктов или уменьшением содержания экстрагируемых в спирто-бензольной смеси от 53 до 34 %.

б) Изменением кинетики процесса отверждения и технологических свойств: постепенным увеличением вязкости и уменьшением продолжительности времени пребывания прессматериала в вязко-текучем состоянии, увеличением скорости отверждения и увеличением жесткости материала конечной стадии отверждения (см. кривые 1—5 рис. 1 А). На участке вязко-текучего состояния коэффициент вязкости прессматериалов изменяется от $30 \cdot 10^6$ до $400 \cdot 10^6$ пуаз. Уменьшение продолжительности пребывания термореактивного прессматериала в вязко-текучем состоянии (см. рис. 2) с возрастанием температуры и уменьшением содержания в смоле низкомолекулярных фракций и продуктов, способных вступать в реакцию в ходе отверждения, подчиняется уравнению

$$\Theta = Ae^{U/kT}, \quad (1)$$

где Θ — время пребывания прессматериала в вязко-текучем состоянии в сек.; U — свободная энергия активации реакции поликонденсации в ккал/моль; T — абсолютная температура; k — константа Больцмана; A — параметр, зависящий от количества продуктов в пресскомпозиции, способных вступать в реакцию, в процентах.

Отсюда следует, что процессы поликонденсации (^{2, 4}), связанные с превращением смол на участке вязко-текучего состояния или при переходе из резолы в резитол, протекают по статистическим законам. В результате происходит одновременный постепенный переход всех фракций смол из одной стадии отверждения в другую, но так как более низкомолекулярные полимеры более подвижны, то они быстрее вступают в реакцию по сравнению с более высокомолекулярными, которые менее подвижны (⁴).

В зависимости от полидисперсности смолы и количества низкомолекулярных фракций, содержащихся в смоле и способных вступать в реакцию, будет определяться продолжительность времени пребывания пресс-

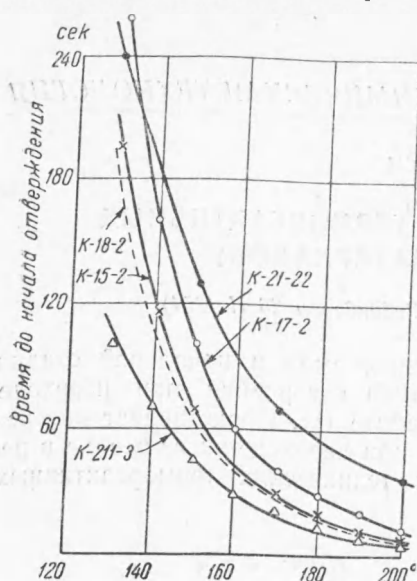


Рис. 2. Зависимость времени до начала отверждения от температуры

Таблица 1

Значение свободной тепловой энергии и энтропии активации реакции поликонденсации феноло-формальдегидных смол новолачного и резольного типов в пресспорошках

Марка прессматериала	Свободная энергия активации поликонденсации	Теплота активации	Энтропия активации	$A \cdot 10^6$ при 170°
	ккал/моль		кал/моль·град	
K-18-2	16,6	30,4	31	1,77
K-17-2	16,6	30,0	30,2	2,52
K-15-2	16,6	30,3	30,8	1,90
K-211-3	15,0	27,4	28	7,40
K-21-22	11,3	18,9	17,3	1760

материала в вязко-текучем состоянии (сокращение горизонтального участка у кривых 1—5 рис. 1 А). В результате такой реакции, протекающей на разных этапах изготовления пресспорошков, смола переводится на более глубокую стадию поликонденсации, а потому она будет характеризоваться меньшей полидисперсностью или большей однородностью по фракционному составу. Вследствие этого на разных этапах изготовления получают пресспорошки с различными технологическими характеристиками, а материал в изделиях из такого пресспорошка отличается по своим упруго-эластическим свойствам (см. рис. 1 и 3).

Наблюдаемое понижение упруго-эластических свойств прессматериала в изделиях (см. рис. 1 Б и В), отпрессованных из пресспорошка, содержащего повышенное количество плавкой и растворимой смолы (кривая 1 на рис. 1 А), объясняется тем, что при более быстром процессе отверждения смол в пресспорошках при температурах прессования, повышенных по сравнению с температурами вальцевания и сушки, происходит образование более рыхлой структуры смол и менее прочного материала (кривые 1 и 2 на рис. 1 Б и В). Если же смола переведена на более глубокую стадию конденсации (кривые 4 и 5 на рис. 1 А) при температурах вальцевания и сушки, заниженных

по сравнению с температурой прессования изделий, то получаемый в изделиях материал (кривые 5 и 4 на рис. 1 Б и В) характеризуется более длинными разветвленными цепями полимерных молекул, на что указывает увеличение напряжения сдвига и увеличение относительной деформации у прессматериалов, отвержденных до промежуточной стадии в 10 кг/см^2 (см. рис. 1 Б) и до конечной стадии (см. рис. 1 В). Следовательно, для получения более высококачественных пресспорошков смола у них должна находиться на промежуточной стадии — между резолом и резитолом (см. кривые 3 и 4 на рис. 1 А). Прессматериалы, у которых смола переведена в стадию, близкую к резитолу (кривые 5 рис. 1 А), характеризуются на промежуточной стадии отверждения менее частой сшивкой полимерных цепей, на что указывает понижение модуля упругости, увеличение напряжения сдвига и относительной деформации (кривые 5 рис. 1 Б).

Таким образом, процесс отверждения требует не только сближения между собой реагирующих молекул, что осуществляется при формовании изделий, но и затраты некоторого времени на выдержку под прессом. Последнее зависит от времени релаксации (¹) (время перехода в равновесное состояние полимера, деформированного в потоке при формовании изделий) и времени, требуемого на завершение реакции, которое будет возрастать вследствие уменьшения энтропии активации реакции отверждения при переходе смол на более глубокую стадию поликонденсации. Это подтверждается данными табл. 1, которые указывают на меньшую величину энтропии активации у резольного прессматериала К-21-22, изготовляемого на более вязких смолах по сравнению с новолачными — типа К-18-2.

II. Присутствующие в термореактивных прессматериалах разнообразные по своей природе низкомолекулярные продукты могут быть разделе-

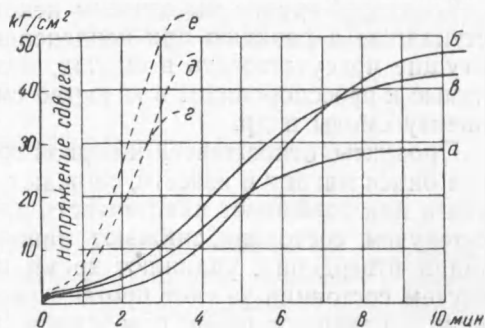


Рис. 3. Изменение технологических характеристик: резольного прессматериала (а) в зависимости от добавки гексаметилен-трамина (б) и отвердителей типа окиси магния или извести (в); новолачного прессматериала (г) при удалении летучих (д) и в случае перевода смолы на более глубокую стадию полуконденсации (е)

ны на две общие группы: активные и неактивные, по-разному влияющие на изменение технологических свойств термореактивных прессматериалов и упруго-эластических свойств материала в изделиях (см. рис. 3).

К первой группе мы относим все те низкомолекулярные продукты, которые способны вступать в реакцию на всех этапах превращения смол из одного состояния в другое, а именно: продукты, находящиеся в начальной стадии поликонденсации, низкомолекулярные фракции смол, гексаметилентетрамин, отвердители типа окиси магния, извести и некоторые другие.

Ко второй группе мы относим некоторые изомеры исходного сырья, не вступившие в реакцию при конденсации по тем или другим причинам и могущие присутствовать в смолах, низкомолекулярные продукты, добавляемые к пресспорошкам в качестве смазки, влагу, термопластичную компоненту смолы и др.

Продукты, относящиеся к первой группе, за исключением отвердителей типа окиси магния и извести, снижают коэффициент вязкости, напряжение сдвига или повышают пластичность прессматериалов, находящихся в вязко-текучем состоянии, снижают напряжение сдвига материала в конечной стадии отверждения, удлиняют время пребывания пресспорошка в вязкотекучем состоянии за счет протекающей во времени реакции поликонденсации и удлиняют время отверждения (кривые 1 на рис. 1 и 3). В резольного типа смолах гексаметилентетрамин также снижает вязкость, удлиняет время пребывания прессматериала в вязко-текучем состоянии; это указывает на реакцию с образованием начальных продуктов конденсации. В конечной стадии отверждения материал приобретает повышенные значения упруго-эластических свойств за счет связывания термопластичной компоненты смолы и роста более длинных разветвленных полимерных молекул.

В результате реакции, вызванной добавкой гексаметилентетрамина, резольный прессматериал, характеризующийся кривой *a* на рис. 3, превращается в материал, характеризующийся кривой *b*, который обладает большей скоростью отверждения при переходе из стадии резитола в резит. Отвердители типа окиси магния и извести вызывают сшивку полимерных цепей на всех этапах реакции отверждения, в результате чего кинетика процесса отверждения такого прессматериала характеризуется кривой *в* (рис. 3), располагающейся выше кривой *a* на всем пути реакции.

Продукты второй группы, не вступающие в реакцию при отверждении, снижают напряжение сдвига или коэффициент вязкости в начальной стадии отверждения, практически не влияют на продолжительность времени пребывания прессматериала в вязко-текучем состоянии и на скорость отверждения, но снижают напряжение сдвига в конечной стадии отверждения, т. е. повышают пластичность материала. Прессматериал, процесс отверждения которого характеризовался кривой *г* на рис. 3, после удаления летучих характеризуется кривой *д*. Если же он подвергается тепловой обработке в такой степени, что происходит не только удаление летучих, но и переход смолы на более глубокую стадию конденсации, то процесс отверждения его будет характеризоваться кривой *е* с уменьшенным временем пребывания в вязко-текучем состоянии, увеличенной скоростью отверждения и увеличенным напряжением сдвига в конечной стадии отверждения.

Научно-исследовательский
институт пластмасс

Поступило
11 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Ф. Канавец, Докл. к 7-й конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1952. ² Г. С. Петров, М. Б. Выгодская, К. Г. Алексеева, там же. ³ И. П. Лосев, Г. С. Петров, Химия искусственных смол, 1951. ⁴ П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952. ⁵ Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Л. И. Голубенкова, ДАН, 93, № 2 (1953).