

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПЛАСТМАСС

Д. ЛИПТАИ, О. БИРО и И. СЕЛЛЕШИ

Кафедра общей химии и Кафедра пластмассовой и резиновой промышленности Будапештского политехнического института, Будапешт

(Поступило 10 февраля 1964 г.)

Представлено зав. кафедрой профессором д-ром Л. Эрден и зав. кафедрой доцентом д-ром Харди

При определении параметров переработки термореактивных пластмасс первостепенное значение имеет знание химических и структурных изменений, происходящих в пластмассе под действием тепла. Общепринятый метод исследования желатинизации и отверждения фенопластов и аминопластов [1] довольно субъективный и неточный, и только дает представление о том, что при заданной температуре за какое время достигнет смола с приближенной точностью определяемые стадии «В» и «С». Не дает представления о механизме процесса и о качестве и количестве продуктов, отщепленных в процессе химических превращений.

Целью нашей работы было определение в какой степени уменьшается вес смол под действием термической обработки, изменения величины и знака энтальпии в образце, вызванного протекающей химической реакцией, определение температуры при которой реакция конденсации достигает максимальной скорости, далее установление того, какую взаимную связь имеют эти изменения с процессами желатинизации и отверждения. Для исследований мы применяли дериватограф [2], при помощи которого уже исследовались свойства термопластичных материалов [3]. В дериватографе RAULIK—RAULIK—ERDEY типа Orion GYEM676 одновременно измеряли изменение веса во времени (TG), скорость изменения веса (DTG) и дифференциал-термоаналитическую кривую, характеризующую изменение энтальпии (DTA).

Термические исследования проводились в специальном платиновом тигле (высота 17 мм, диаметр 13 мм), в воздухе, со скоростью нагревания 3°/мин. Навеска смолы в каждом случае была 500 мг.

К опытам применялись следующие смолы:

1. Фенол-анилин-формальдегидная смола,
2. Фенол-ксиленол-формальдегидная смола,
3. Фенол-формальдегидная смола.

Во всех трех случаях молярное отношение фенола и формальдегида было 1:1,1.

Содержание смолы в стадии «С»; время желатинизации и отверждения, определенные по стандарту (MSz 13552—56) и содержание физически связанной влаги (над P_2O_5 в вакууме за 24 часа) находятся в таблице 1.

Таблица 1
Результаты испытаний смол, проведенных по стандартному методу

Свойства	номер смолы		
	1	2	3
содержание смолы в стадии «С», %	83,4	84,0	86,0
время желатинизации, сек	195	180	270
время отверждения, сек	550	480	570
содержание физически связанной влаги, %	1,9	1,6	1,2

Для дериватографических исследований изготовились смолы, стадии «В» и «С» при помощи термообработки исходной смолы. Длительность термообработки соответствовала времени желатинизации т. е. отверждения, определенной по стандартному методу. Сопоставлением термоаналитических кривых смол стадии «А», «В» и «С» можно сделать полезные выводы о процессе отверждения.

Фенол-анилин-формальдегидная смола (рис. 1)

Смола стадии «А».

Образец нагревали до $300^{\circ}C$ со скоростью $3^{\circ}/\text{мин}$. При 115° наблюдается 2,0%-ная потеря веса. После этого начинается другой процесс, сопровождаемый значительно большей скоростью потери веса, который по кривой DTG состоит из двух процессов. Первый процесс происходит в интервале температур от 115 до $150^{\circ}C$, при этом величина потери веса составляет 5,6%. Непосредственно за этим следует другой процесс, который продолжается до $260^{\circ}C$, при этом уменьшение веса составляет 5,4%. Около 260° вес образца практически постоянен.

В интервале температуры от 120 до $180^{\circ}C$ на кривой ДТА находим один эндотермный и один экзотермный пик.

Начальная 2,0%-ная потеря веса объясняется удалением физически связанной воды, что совпадает с результатом эксикаторных опытов. (1,9%)

На основании кривой ДТА можно сделать вывод, что между 115 и $260^{\circ}C$ в смоле с точки зрения энтальпии происходит два противоположных процесса, результирующей которых отражается на кривой ДТА.

С одной стороны из смолы удаляется свободный фенол, а также вода, образующаяся в процессе конденсации. С другой стороны с удалением воды

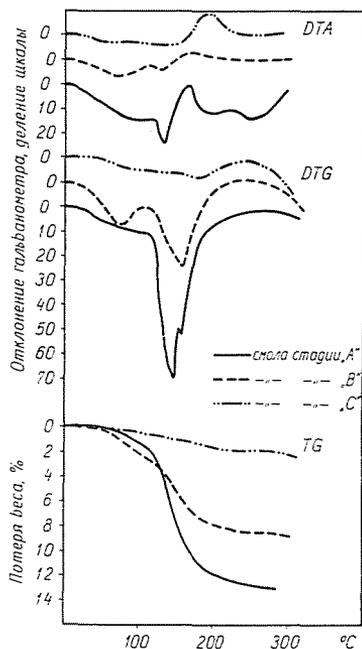


Рис. 1. Дериватограм фенол-анилин-формальдегидной смолы

образуются поперечные связи. Предыдущий процесс очевидно является эндотермным процессом, что подтверждается эндотермным максимумом на кривой ДТА (при 133° С). Второй процесс, в результате которого образуются новые связи — экзотермный, соответственно на кривой ДТА появляется экзотермный пик (при 165° С). Эти два процесса происходят очевидно одновременно и разделение двух максимумов на кривой ДТА объясняется тем, что для начала реакции система должна принимать энергию активации.

Исследование продуктов, образующихся и удаляющихся в отдельных стадиях, наблюдаемых при дериватографических исследованиях ведется с помощью газхроматографа.

Смола стадии «В»

Кривая DGT термообработанной смолы значительно отличается от кривой первоначальной смолы. Начальная потеря веса больше, чем у смолы стадии «А». Уменьшение веса до 110° С составляет 2,6%. Это объясняется большей поверхностью, неплотностью структуры термообработанной смолы и тем ее свойством, что количество поглощаемой ею влаги пропорционально поверхности и относительной влажности воздуха. Эта влага под действием нагревания легко и полностью удаляется.

После удаления влаги на кривой DTG появляется только один максимум, температура которого равна температуре второго максимума смолы стадии «А» (156°). Потеря веса в этой фазе составляет 6,0%. После этого вес образца практически не меняется. При более высоких температурах начинается разложение.

Экзотермный и эндотермный пики на кривой DTA у образца стадии «В» менее острые, чем у образца стадии «А», что связано с тем фактом, что при предварительной термообработке смолы, целью которой было достижение стадии «В», вышеописанные процессы частично уже произошли.

На основании того факта, что после удаления влаги на кривой DTG смолы стадии «В» появляется только один максимум, можно предполагать, что первый максимум на кривой DTG смолы стадии «А» связан с образованием стадии «В». Для уточнения этого предположения нужно провести дальнейшие исследования с другими измерительными приборами.

Смола стадии «С»

Содержание влаги смолы меньше чем в случае смолы стадии «В», что объясняется с одной стороны меньшим сродством отвердевшей смолы к воде, с другой стороны тем, что при достижении стадии «С» отщепленная

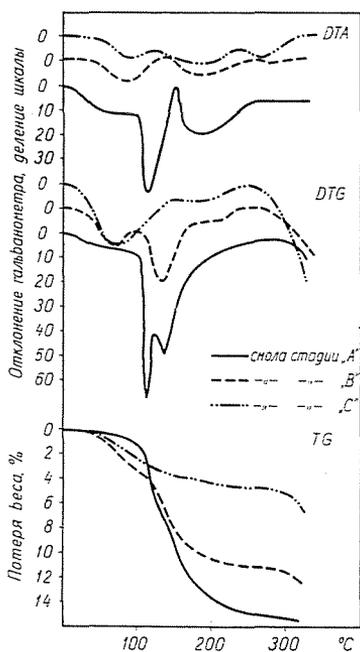


Рис. 2. Дериватограм фенол-ксиленол-формальдегидной смолы

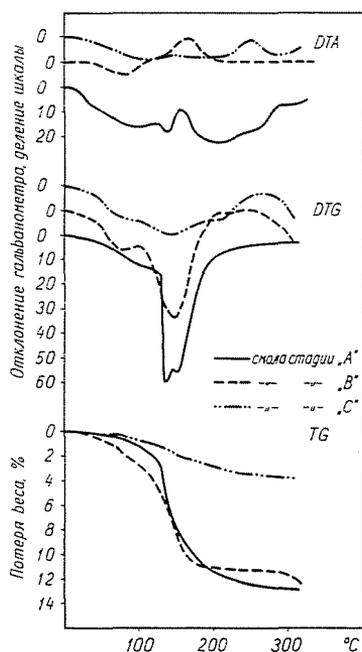


Рис. 3. Дериватограм фенол-формальдегидной смолы

вода при температуре бакелизации уже удалась. Потеря веса смолы до 150°C составляет 1,0%. После 150° происходит еще один процесс, сопровождаемый относительно малой потерей веса, что вызвано тем, что при предварительной термообработке не удалось достигать полного отверждения. Это однозначно доказывается существованием максимума на кривой ДТА. По отношению разложения смол, трех разных состояния можно установить, что разложение зависит от первоначального состояния. У смолы стадии «А» при 260°C разложение еще не замечается. При повышении температуры повышается только температура образца (поднимающийся участок кривой ДТА). В случае термообработанных смол в интервале температур от 230 до 260°C кажется, что связи разрываются и значительные экзотермные реакции (например окисление) не происходят. При этом скорость разложения прямо пропорциональна количеству сообщаемого тепла (горизонтальный участок кривой ДТА).

Характер кривых TG, DTG и DTA остальных двух смол (рис. 2 и 3) аналогичен характеру кривых смолы 1.

На кривой смолы 2. максимумы появляются при несколько меньшей температуре, что объясняется большей скоростью достижения стадии «В» и «С». Это утверждение оправдывается определением времени желатинизации и отверждения по стандартному методу.

Поблагодарим профессора Др. Эрдеи и доцента Др. Харди за оказанные ими возможности проведения опытов.

Резюме

В данной работе проводили опыты для исследования процесса отверждения фенопластовых смол методом дериватографии. На основании опытов можно установить, что за процессом отверждения можно хорошо следить по термоаналитическим кривым. Для выяснения процесса желатинизации необходимо провести дальнейшие дериватографические исследования, связывая их с газхроматографическим анализом.

Литература

1. KLINE, G. M.: Polimerek analitikai kémiája, Budapest, 1963, 235.
2. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. f. Anal. Chem. **160**, 241 (1958).
3. PAULIK, J., MACSKÁSSY, H., PAULIK, F., ERDEY, L.: Plaste und Kautschuk, **12**, 588 (1961).

др. Дьёрдь Липтаи
Одетте Биро
др. Иштван Селлеш

Будапешт, XI. Геллерт тер 4, Венгрия