

**НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ НОВОЛАЧНОГО ТИПА**

Р. М. КЕССЕНИХ, В. Г. СОТНИКОВ, В. Г. ТРИППЕЛЬ,
А. В. ПЕТРОВ, Ю. П. ПОХОЛКОВ, Ю. Н. ШУМИЛОВ

(Представлена научным семинаром органических кафедр)

Введение

В настоящее время одной из основных задач физики [1] полимеров является установление связи между свойствами и структурой полимеров. К этой задаче приближается изучение поведения гомологического ряда фенолформальдегидной смолы новолачного типа. Данная работа содержит результаты исследования некоторых диэлектрических свойств и теплового расширения ряда фенолформальдегидных смол.

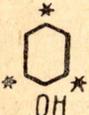
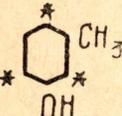
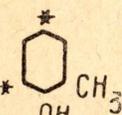
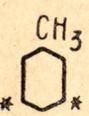
I. СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ИССЛЕДОВАННЫХ СМОЛ

Исследовался гомологический ряд фенолформальдегидной смолы, изготовленный в проблемной лаборатории полимеров химико-технологического факультета под руководством Л. И. Аристова.

Структурные формулы и основные свойства приведены в табл. 1. Все приведенные свойства изучены в лаборатории полимеров.

Как видно из структурных формул, реактивная способность исследуемых нами веществ различна. При этом характер протекания реакций (скорость, активность и др.), определяющих получение смол, может непосредственно оказывать влияние на ряд физических свойств (молекулярный вес, теплостойкость). Исследование структуры смол (табл. 1) с помощью рентгеноструктурного анализа на УРС-50И показало, что для всех четырех смол характерна в большей или меньшей степени упорядоченность в ближнем порядке (рис. 1). На рентгенограммах наблюдаются два максимума, первый вблизи $2\theta \approx 14^\circ$ у всех исследованных смол одинаково четко. Второй максимум наблюдается вблизи $2\theta \approx 24^\circ$, причем в этом случае убывание максимума идет в последовательности: фенолформальдегидная смола \rightarrow орто-крезолформальдегидная \rightarrow мета-крезолформальдегидная \rightarrow пара-крезолформальдегидная. В той же последовательности убывает и регулярность структуры.

Таблица 1

Структурная формула	Название смолы	Молекулярный вес по Расту	Число ОН по Верлего, в %	Температура каплепадения по Убеллоде	Плотность, г/см ³
	Фенолформальдегидная	1113	16,274	131,5	1,28
	Мета-крезолформальдегидная	375	14,306	131,8	1,22
	Орто-крезолформальдегидная	373	—	—	1,21
	Пара-крезолформальдегидная	367	14,766	88	1,15

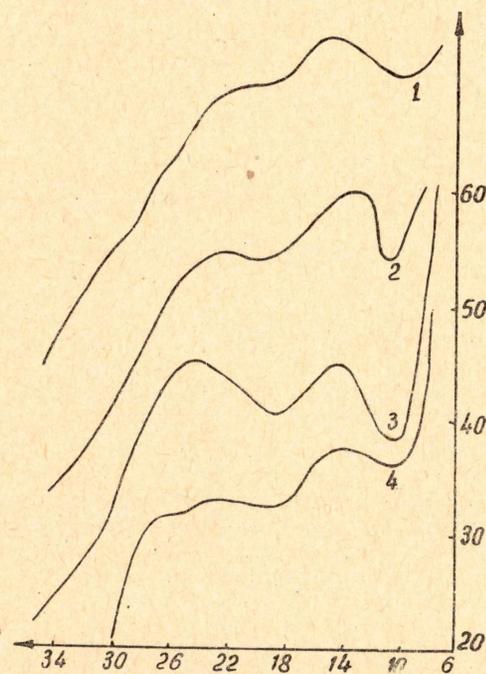


Рис. 1. Рентгенограмма фенолформальдегидных смол: 1 — пара-крезолформальдегидная смола; 2 — орто-крезолформальдегидная смола; 3 — фенолформальдегидная смола; 4 — метакрезолформальдегидная смола.

II. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Образцы изготовлялись методом прессования при давлении, равном 150 кг/см^2 , и температуре $85 \div 90^\circ\text{C}$. После прессования образцы охлаждались в прессформе со скоростью $1,5 \div 2^\circ$ в минуту. Перед прессованием порошкообразная смола подвергалась предварительной сушке. Для исследования диэлектрических свойств изготовленные образцы имели диаметр порядка $40 \div 50 \text{ мм}$, а толщину $0,7 \div 0,8 \text{ мм}$.

Электроды из тонкой алюминиевой фольги накладывались на порошкообразную смолу и вместе со смолой подвергались нагреву под давлением. Для исследования теплового расширения образцы изготавливались прессованием, а также литьем.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 1. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь (ε и $\text{tg } \delta$)

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь всех четырех смол (табл. 1) исследовались в частотном диапазоне от 20 гц до 17000 гц и температурном интервале от $+80$ до -100°C . Для получения указанного диапазона частот применялся неуравновешенный мост, изготовленный дипломантом А. В. Петровым по типу моста Б. И. Ворожцова [2]. Изученная частотная зависимость диэлектрической проницаемости (рис. 2) и тангенса угла диэлектри-

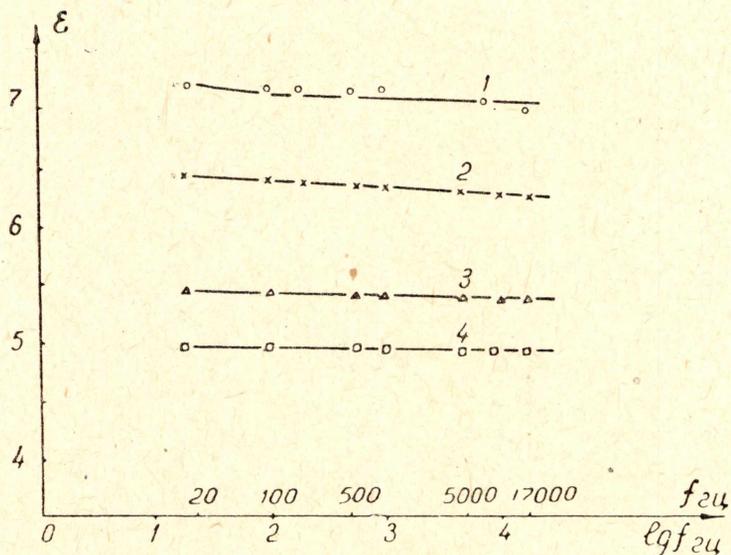


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты: 1 — фенолформальдегидная смола; 2 — орто-крезол; 3 — мета-крезол; 4 — пара-крезол.

ских потерь (рис. 3), а также температурная зависимость ε (рис. 4) и $\text{tg } \delta$ (рис. 5) свидетельствуют о том, что потери носят релаксационный характер. В частотном ходе тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается максимум, причем наиболее четкий для фенолформальдегидной и орто-крезолформальдегидной (кривые 1 и 2, рис. 3) и размытый для мета-крезолформальдегидной и пара-крезолформальдегидной смол (кривые 3 и 4). Влияние частоты переменного поля на величину диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектри-

ческих потерь закономерно снижается в последовательности: фенолформальдегидная смола → орто-крезолформальдегидная → мета-крезолформальдегидная → пара-крезолформальдегидная. Обращаем внимание, что из этой закономерности как бы выпадает орто-крезолформальдегидная смола (кривая 2, рис. 3). Для указанной смолы в диа-

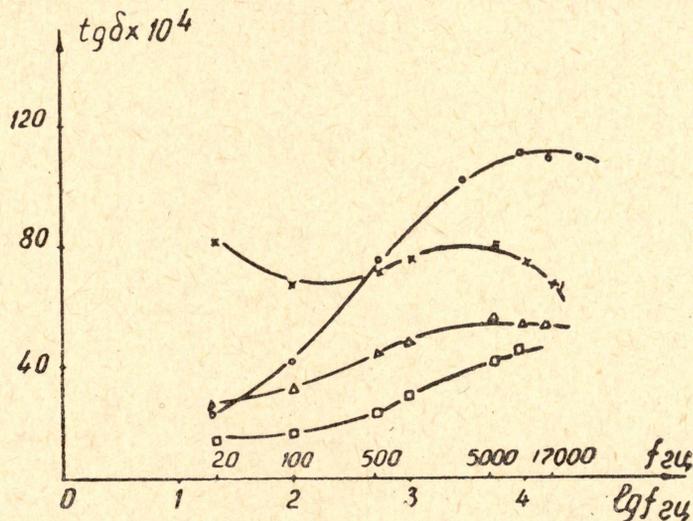


Рис. 3. Зависимость $\text{tg}\delta$ от частоты: 1 — фенолформальдегидная; 2 — орто-крезол; 3 — мета-крезол; 4 — пара-крезол.

пазоне частот от 20 до 500 гц тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается, что свидетельствует о наличии потерь проводимости. На частотах, превышающих 500 гц, преобладающими являются уже релак-

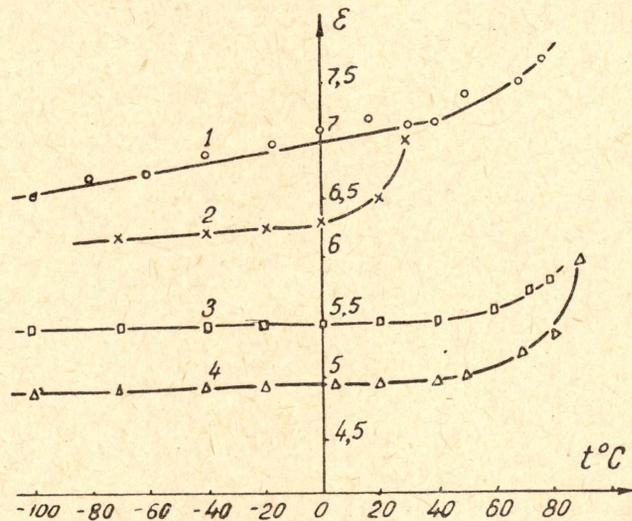


Рис. 4. Зависимость ϵ от температуры: 1 — фенолформальдегидная смола; 2 — орто-крезолформальдегидная смола; 3 — метакрезолформальдегидная смола; 4 — пара-крезолформальдегидная смола.

сационные потери. В температурном ходе тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 5) максимум располагается в области низких температур, что хорошо согласуется с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости (рис. 4), в области максимума тан-

тангенса угла диэлектрических потерь диэлектрическая проницаемость имеет пониженное значение. В области повышенных температур наблюдается резкое возрастание $\operatorname{tg} \delta$ для всех смол, что обусловлено потерями проводимости, особенно в области температур размягчения. Из этих же кривых (рис. 4 и 5) следует, что влияние температуры на ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ смол снижается в той же последовательности, что и влияние

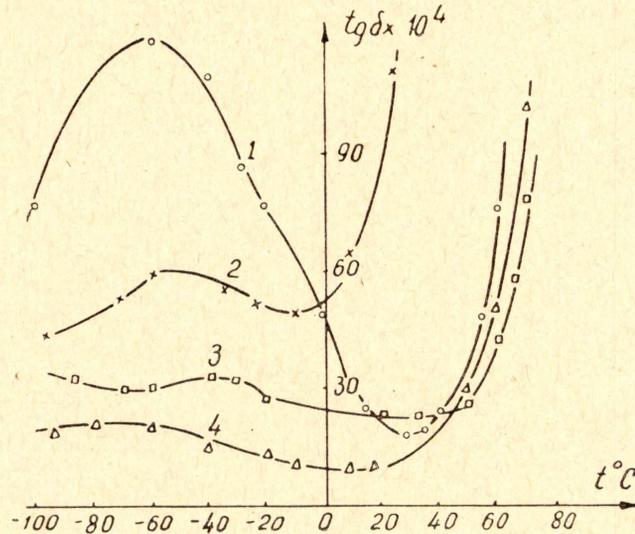


Рис. 5. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры: 1— фенолформальдегидная смола; 2— орто-крезолформальдегидная; 3— мета-крезолформальдегидная; 4— пара-крезолформальдегидная.

частоты. Для иллюстрации надежности экспериментальных результатов приводится температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ фенолформальдегидной (рис. 6) смолы при четырех частотах 20, 200, 2000 и 10000 гц. Из приве-

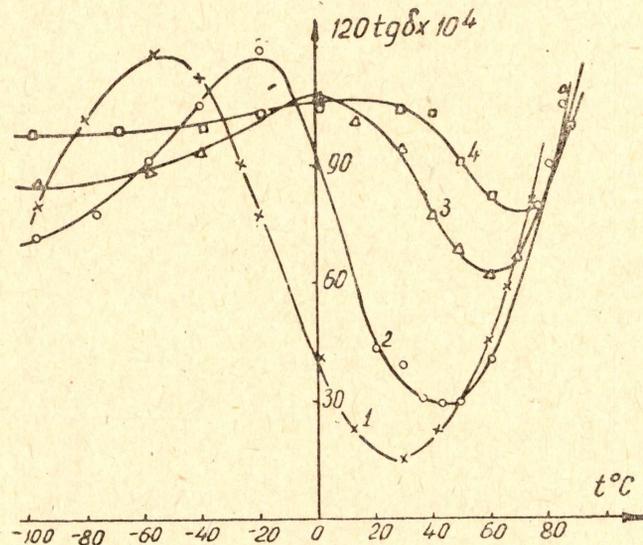


Рис. 6. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ фенолформальдегидной смолы от температуры для разных частот: 1—20 гц; 2—200 гц; 4—10000 гц.

денной зависимости видно, что по мере увеличения частоты максимум тангенса угла диэлектрических потерь сдвигается в сторону более

высоких температур и чем выше частота, тем меньше проявляются потери проводимости. На основании температурно-частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь вычислена энергия активации (U), абсолютное значение которой лежит в пределах от 4,10 до

$$6,10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль град}}$$

Самое меньшее значение энергии активации

$$\text{у пара-крезолформальдегидной смолы } (4,10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль град}}), \text{ самое}$$

$$\text{большое значение у фенолформальдегидной смолы } (6,10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль град}}).$$

Анализируя полученный экспериментальный материал по изучению диэлектрических потерь гомологического ряда фенолформальдегидных смол, можно подметить следующую закономерность. Поляризация и диэлектрические потери в сильной степени зависят от взаимного расположения метильной (CH_3) и гидроксильной (OH) групп, входящих в состав изученных смол. По мере того, как метильная группа приближается к паразположению гидроксильной группы, полярность смолы падает. Так, например, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь для фенолформальдегидной смолы при частоте 20 *гц* соответственно равны 7,2 и 23×10^{-4} , а для пара-крезолформальдегидной смолы эти же характеристики равны 4,95 и $13 \cdot 10^{-4}$. Наиболее резко эта закономерность наблюдается в области более высоких частот, где преобладающими являются релаксационные процессы. Таким образом, исследованные нами смолы уменьшают свою полярность в той же последовательности, в какой изменяется регулярность структуры. По-видимому, чем больше межмолекулярное взаимодействие аморфных смол, тем более должна наблюдаться степень упорядоченности в ближнем порядке.

§ 2. Исследование удельного объемного сопротивления

Удельное объемное сопротивление ρ_v смол изучалось на постоянном токе методом лампового электрометра типа «Кактус» в атмосферных условиях и температурном интервале от 20 до 90°C. Сопротивление измерялось при напряжении 200 вольт и вычислялось по закону Ома. Сквозной ток определялся спустя одну и две минуты после приложения напряжения. Поэтому на рис. 7 нанесено два значения ρ_v . Для всех четырех исследуемых смол получены типичные зависимости, при повышенных температурах процесс спадания тока протекает быстрее. Из приведенной зависимости логарифма удельного объемного сопротивления смол от обратной абсолютной температуры (рис. 7) следует, что кривые проходят через две области. В первой области при низких температурах, когда смолы находятся в стеклообразном состоянии, наблюдается медленное спадание ρ_v . Во второй области при повышенных температурах характерно резкое спадание удельного сопротивления. Начало резкого спада сопротивления соответствует интервалу размягчения смол. Так как температуры размягчения смол отличаются между собой, то точки «перелома» для различных смол разные.

Из этой же зависимости (рис. 7) видно, что кривые 1, 2, 3 группируются близко друг около друга, а кривая 4 удалена от них.

Все исследованные нами смолы полярны (табл. 1) и их абсолютные значения удельного объемного сопротивления мало отличаются между собой. Исключением является орто-крезолформальдегидная смола, имеющая самое низкое значение удельного сопротивления (табл. 2).

Вычисленная энергия активации смол сведена в табл. 3.

Обращаем внимание, что в области более повышенных температур абсолютные значения энергии активации лежат в пределах от 99,0 до 114,0 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль град}}$. Такие повышенные значения энергии активации в области температур размягчения не представляется возможным объяснить. В работе [3] указывается, что такие значения энергии активации получаются вследствие неучета изменения степени молекулярного взаимодействия.

Сопоставляя экспериментальный материал по изучению удельного объемного сопротивления фенолформальдегидных смол наволачного типа с их структурой, мы не имеем возможности установить между ними какую-либо связь. В этом случае больше всего проявляется вли-

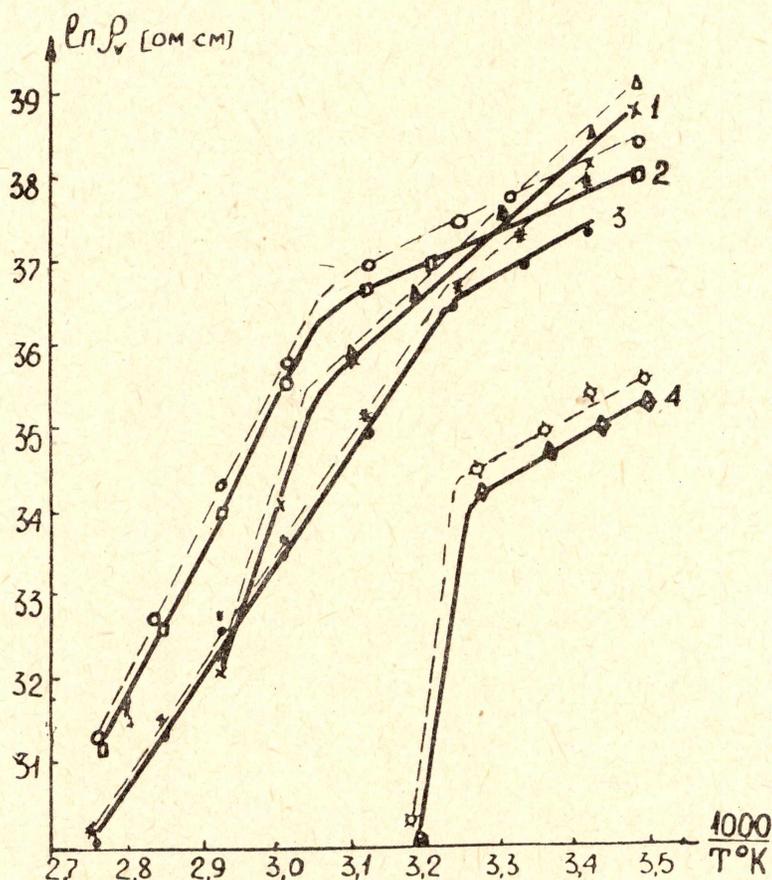


Рис. 7. Зависимость $\lg \rho_v = f \frac{1}{T_0}$

1 — фенолформальдегидная смола; 2 — мета-крезолформальдегидная; 3 — пара-крезолформальдегидная; 4 — орто-крезолформальдегидная.

яние температуры размягчения смол. Так, например, мета-крезолформальдегидная и фенолформальдегидные смолы имеют практически одинаковый интервал размягчения, равный 54—58°C и 53÷57°C соответственно, а их удельное сопротивление лежит в пределах $(1,73 \div 1,82) \cdot 10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$ при температуре = 30°C; пара-крезолформальдегидная смола имеет интервал размягчения 38÷42°C, а $\rho_v = 1,22 \cdot 10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$; орто-крезолформальдегидная имеет интервал размягчения 28÷33°C и удельное сопротивление, равное $6,7 \cdot 10^{14} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Таким образом, нали-

чие одних полярных групп в смоле для появления высокой проводимости недостаточно. Необходима диссоциация примесей или основных молекул вещества. Кроме этого, большое значение приобретает и подвижность носителей тока [4].

Таблица 2

Название смолы	ρ_V Ом·см
Мета-крезолформальдегидная	$1,82 \cdot 10^{16}$
Фенолформальдегидная	$1,73 \cdot 10^{16}$
Пара-крезолформальдегидная	$1,22 \cdot 10^{16}$
Орто-крезолформальдегидная	$6,7 \cdot 10^{14}$

Таблица 3

№ п. п.	Название смол	Интервал температур, °С	Энергия активации в ккал / моль град
1	Фенолформальдегидная	$20 \div 50$	$13,3$
		$60 \div 70$	$60,0$
2	Орто-крезолформальдегидная	$20 \div 28$	$9,1$
		$35 \div 40$	$114,0$
3	Мета-крезолформальдегидная	$20 \div 50$	$8,3$
		$60 \div 90$	$33,7$
4	Пара-крезолформальдегидная	$20 \div 38$	$9,3$
		$45 \div 90$	$29,0$

§ 3. Тепловое расширение смол

Тепловое расширение смол (табл. 1) исследовалось с помощью линейного кварцевого dilatометра с микроинтерферометром ИЗК = 50 (5,6) в температурном интервале от -50 до $+60^\circ\text{C}$. Исследование проводилось по циклу охлаждения — нагревание со скоростью $0,75 \frac{\text{градуса}}{\text{минуту}}$. В измеренном температурном интервале термическое

удлинение (рис. 8) изменяется линейно с изменением температуры, что свидетельствует о независимости температурного коэффициента линейного расширения (в измеренном температурном интервале) от температуры. В области повышенных температур наблюдается плавный перелом (рис. 8) с дальнейшим резким спадом удлинения. Температура, при которой наблюдается этот спад для каждой смолы, соответствует началу температурного интервала размягчения. Исследованные смолы из стеклообразного состояния сразу переходят в вязкотекучее, что характерно для низкомолекулярных соединений. В данном случае

температура текучести (T_K) совпадает с температурой размягчения (T_p). Наблюдающаяся деформация смолы обусловлена давлением кварцевого стержня и дилатометра. В табл. 4 сведены экспериментальные данные по определению температур размягчения и температурных коэффициентов линейного расширения ($T\alpha_{\text{л}}$).

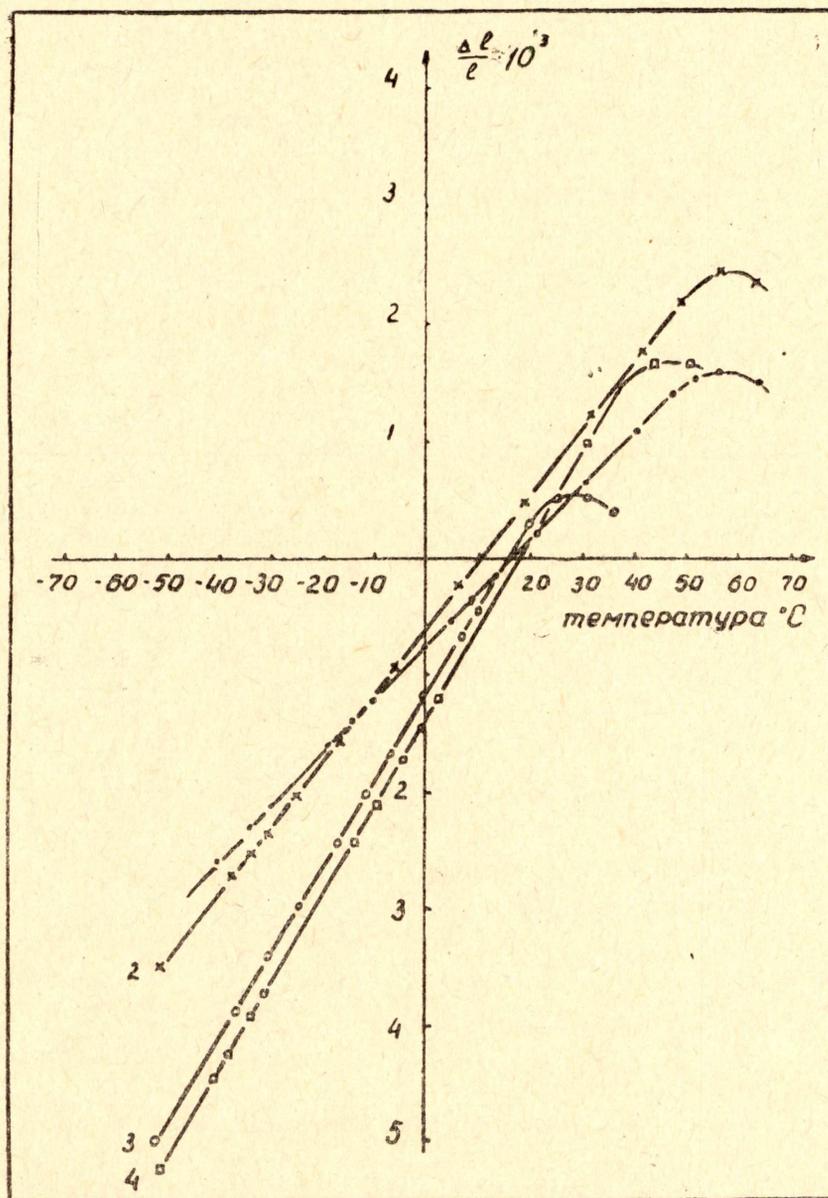


Рис. 8. Зависимость термического удлинения от температуры: 1 — фенолформальдегидная смола; 2 — мета-крезолформальдегидная; 3 — пара-крезолформальдегидная; 4 — орто-крезолформальдегидная.

Полученная нами линейная зависимость термического удлинения от температуры, казалось бы, прежде всего должна свидетельствовать о том, что тепловое расширение обуславливается внутримолекулярными смещениями. Однако полученные значения $T\alpha_{\text{л}}$ для фенолформальдегидной и мета-крезолформальдегидной смол практически совпали $(40 \div 41) \cdot 10^{-6}$, а для пара-крезолформальдегидной и орто-крезолформальдегидной смол температурный коэффициент линейного расширения лежит в интервале $(75 \div 68) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$. Таким образом, у последних двух смол тепловое расширение больше, чем у двух первых. Указанное

Таблица 4

Название смолы	Температура размягчения, в °С	В °С в температурном интервале 10—30°С
Фенолформальдегидная	55	40
Мета-крезолформальдегидная	55	41
Пара-крезолформальдегидная	43	75
Орто-крезолформальдегидная	30	68

обстоятельство, по-видимому, может быть объяснено различным значением температур размягчения смол.

Выводы

1. Наиболее четкой является связь между структурой и химическим строением изученных низкомолекулярных смол гомологического ряда фенолформальдегидной смолы новолачного типа с диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями. По мере приближения метильной группы в пароположение по отношению к гидроксильной группе уменьшается величина диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Наблюдаемое уменьшение полярности однозначно связывается с уменьшением степени упорядоченности в ближнем порядке, обнаруженным рентгеноструктурным анализом.

2. Зависимость удельного объемного сопротивления изученных смол от наличия метильной группы и ее положения относительно гидроксильной группы не обнаружена, но установлено, что абсолютные значения ρ_v меньше у смол с меньшей температурой размягчения.

3. Тепловое расширение изученных смол в измеренном температурном интервале линейно зависит от температуры. Влияние положения метильной группы относительно гидроксильной группы на тепловое расширение закономерно не проявляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов. Журнал Всесоюзного химического общества имени Менделеева Д. И. т. VI, 4, 1961.
2. Б. И. Ворожцов. Журнал Известия АН СССР, № 1, 1959.
3. Н. И. Шишкин. ЖТФ, т. 26, в. 7, 1956.
4. П. П. Кобеко. Аморфные диэлектрики. Госэнергоиздат, 1952.
5. В. А. Преснов. Труды Сибирского физико-технического института, в. 36, 1958.
6. В. М. Анিকেенко, Р. М. Кессених. Вестник электропромышленности, № 1, 1961.