

УДК 678.632+677.522

М.В. БУРМИСТР, В.С. БОЙКО, О.О. ЛІПКО, О.І. МИХАЙЛОВА, Ю.М. КОВЕЛЬЧУК,  
К.О. ГЕРАСИМЕНКО, Л.І. СУЛА

## РОЗРОБКА ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ЗВ'ЯЗУВАЧІВ НА ОСНОВІ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАМІДОМ, ДЛЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Розроблені нові термореактивні зв'язувачі на основі резольної фенолоформальдегідної смоли марки ЛБС-1 та модифікованого полі-ε-капролактаму, шляхом суміщення їх спиртових розчинів. Нові зв'язувачі (ЛБС-М) мають життєздатність до 1 року, в отвердженому стані характеризуються високим комплексом фізико-механічних характеристик та термічною стабільністю до 370°C.

Завдяки поєднанню високих фізико-механічних та теплофізичних властивостей, високій сумісності з органічними та неорганічними наповнювачами, технологічності, а також порівняно невисокій вартості, фенолоформальдегідні смоли (ФФС) отримали найбільшу поширеність в якості зв'язувачів для полімерних композиційних матеріалів (ПКМ).

ПКМ на основі термореактивних фенолоформальдегідних матриць та волокнистих наповнювачів знаходять широке застосування в автомобільній, космічній та авіабудівній галузях, а також у важкій металургії, хімічній промисловості тощо.

Їх фізико-механічні характеристики залежать від таких факторів як: міцність полімерної матриці, міцність наповнювача, а також адгезійна взаємодія між наповнювачем та полімерною матрицею [1–4].

Відомо, що отвержені ФФС є досить крихкими матеріалами, що не мають високих фізико-механічних властивостей. Частіше за все, вони характеризуються ударною в'язкістю до 2,5–10 кДж/м<sup>2</sup> [5].

З метою створення більш міцних полімерних матриць та отримання ПКМ на основі широкого асортименту волокнистих наповнювачів нами запропоновано метод отримання нових фенолоформальдегідних зв'язувачів на основі резольної смоли ЛБС-1, що виготовляється промислово, яка модифікована полі-ε-капролактамом (ПА-6).

### Матеріали та методики

Модифіковані зв'язувачі ЛБС-М отримували суміщенням спирторозчинної смоли ЛБС-1

(ГОСТ 901-78) зі спиртовим розчином модифікованого ПА-6 за наступною методикою: необхідну кількість поліаміду при нагріванні розчиняли в обчисленій кількості етилового спирту, після чого охолоджений розчин змішували з ЛБС-1 та отримували суміш з вмістом сухого залишку 40%.

Модифікація ПА-6 проводилась для збільшення його розчинності в ЛБС-1 за рахунок часткового оксиметилювання амідної групи за методикою, запропонованою в роботі [6] для модифікації полігексаметиленадипаміду, та наведеною нижче.

У скляний реактор, обладнаний мішалкою та зворотним холодильником, завантажують 2 мас.ч. мурашиної кислоти і 1 мас.ч. полі-ε-капролактаму. Реакційну суміш при перемішуванні нагрівають до 60°C та витримують протягом 90 хв.

Паралельно в скляній посудині при 60°C готується другий розчин, що містить 1,2 мас.ч. 80% формальдегіду, 1 мас.ч. метанолу, до яких додають 0,33 мас.ч. метилформіату. 80% формальдегід отримували за рахунок гідролізу параформальдегіду у воді в лужному середовищі (0,0006 мас.ч. NaOH від загальної кількості реакційної суміші). Після 4 хв цей розчин додають до розчину поліаміду при інтенсивному перемішуванні. Отриману суміш витримують при температурі 60°C. Через 12 хв до розчину додають 1 мас.ч. метанолу, після чого через 18 хв розчин видаляють з реактора і висаджують полімер водою. Отриману суміш центрифугують, промивають 0,5% розчином амонію та двічі промивають водою, після чого сушать при кімнатній температурі.

В отриманому поліаміді міститься близько 26% N-метоксизаміщених амідних груп.

Вивчення процесу отвердження модифікованих поліамідом зв'язувачів у складі композиційних матеріалів на основі дискретного волокнистого базальтового наповнювача вітчизняного виробництва марки РБР-1 (ТУ У В.2.7-26.8-34323267-002:2009) з хаотичною схемою армування проводилось методом ротаційної віскозиметрії на пластометрі ППР-1 (згідно ГОСТ 15882-84). Композиційні матеріали отримували просоченням волокна (довжина нарізки 12 мм) модифікованим зв'язувачем з подальшим сушінням при кімнатній температурі до вмісту летких речовин 3–5% [7], ступінь наповнення ПКМ 80%. Досліди проводились за наступних умов: використана пресформа № 1, швидкість обертання ротора 0,05 об./хв, тиск пресування – 25 МПа, робоча температура – 170°C [8,9].

Сухий залишок та час гелеутворення зв'язувачів, що досліджувались, визначали згідно ГОСТ 901-78.

В'язкість зв'язувачів, що досліджувались, визначалась за допомогою віскозиметру ВЗ-4 при кімнатній температурі (20±5°C).

Віскозиметр заповнювали смолою до верхньої грані, заклавши при цьому нижній отвір, надлишок прибирали скребком у жолобок. Нижній отвір віскозиметра відкривали і вмикали секундомір. Закінченням часу витікання вважалися момент, коли струмінь смоли вперше обривався.

За час витікання приймали середнє арифметичне трьох паралельних визначень, припустимі розходження між якими не повинні перевищувати 1 с.

Для визначення ступеня отвердження отриманих модифікованих ФФС було проведено їх дослідження методом екстракції відповідно наступній методиці: подрібнений матеріал сушили в сушильній шафі при температурі 160°C протягом 40 хв. Наважку досліджуваного матеріалу засипали у попередньо висушений та зважений патрон, після чого зважували на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г. Далі патрон поміщали у апарат Со-кслета, в якому процес екстракції етиловим спиртом проводили протягом 24 год. Після закінчення екстрагування патрон з матеріалом виймали з екстрактора, розміщували в сушильній шафі на 40 хв при 160°C, і після охолодження в ексикаторі зважували на аналітичних терезах.

Ступінь отвердження визначається за фор-

мулою:

$$H=100-Z$$

де  $H$  – ступінь отвердження, %;  $Z$  – кількість неотвердженого матеріалу, що вимився в процесі екстракції, %.

$$Z = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

де  $m_1$  – маса наважки матеріалу до екстракції, г;  $m_2$  – маса наважки матеріалу після екстракції, г.

Кількісно вміст поліаміду в неотвердженій (екстрагованій) частині зв'язувачі визначали за вмістом в ній азоту методом Кьельдаля згідно ГОСТ 17824-2005.

Хімічну структуру вихідних і модифікованих зв'язувачів підтверджували методом ІЧ-спектроскопії з використанням спектрометру Specord 75 IR (Німеччина).

Термогравіметричний аналіз отриманих зв'язувачів виконували з використанням дериватографу Q1500Д системи Паулік-Паулік-Ердей (МОМ, Угорщина). Швидкість нагріву складала 5°C/хв. Зразки зв'язувачів були попередньо отверджені та подрібнені.

Для вивчення міцності зв'язувачів та адгезійної взаємодії в системі полімерна матриця – наповнювач були виготовлені модельні зразки – мікропластики. Це базальтові нитки, що просочені зв'язувачем, з подальшим його отвердженням.

#### Обговорення результатів

Метою даної роботи було створення нових терморективних полімерних матриць для ПКМ з підвищеним комплексом фізико-механічних характеристик. Для цього до складу серійної смоли ЛБС-1 вводили гнучко ланцюговий модифікований поліамід ПА-6 та проводили комплекс досліджень, направлених на встановлення температурно-часових умов гарячого тверднення отриманих зв'язувачів.

Для проведення досліджень було отримано ряд зразків зв'язувачів ЛБС-М з вмістом поліаміду в резольній смолі від 10 до 50 мас.% в сухому залишку. Властивості отриманих зв'язувачів наведені в таблиці.

Для зручності проведення експериментів всі зв'язувачі виготовлялись з сухим залишком 40%.

За результатами визначення в'язкості зв'язувачів видно, що збільшення вмісту поліаміду призводить до збільшення в'язкості, оскільки в'язкість вихідного модифікованого ПА-6 скла-

Склад і властивості модифікованих зв'язувачів ЛБС-М

Показник	ЛБС-1	ЛБС-М10	ЛБС-М20	ЛБС-М30	ЛБС-М40	ЛБС-М50	ПА
Сухий залишок смоли, %	60	40	40	40	40	40	40
Вміст поліаміду в сухому залишку, %	–	10	20	30	40	50	100
В'язкість поВЗ-4, с	104	158	221	409	840	2012	25478
Час желеутворення, с	65	87	131	240	371	525	–

дає 25478 с, а ЛБС-1 — лише 104 с.

Окремо слід зазначити, що збільшення вмісту модифікованого поліаміду у складі зв'язувачів приводить до збільшення їх життєздатності. Для ЛБС-М50 вона досягає 1 року.

Крім збільшення в'язкості зі збільшенням вмісту модифікованого ПА-6 у ФФС спостерігається збільшення часу їх гелеутворення. Так, для ЛБС-1 він становить 65 с, а для модифікованої смоли ЛБС-М50 — 525 с.

Дані визначення часу гелеутворення отриманих зв'язувачів добре співвідносяться з даними часу отвердження модельних ПКМ, наповнених базальтовим волокном.

За допомогою ротаційної віскозиметрії встановлено, що пресволокніт на основі вихідної смоли ЛБС-1, що містить 80% базальтового волокна, повністю отверджується при температурі 170°C за 20 хв. Додавання вже 20% поліаміду збільшує час отвердження на 5 хв, при додаванні 30% поліаміду час отвердження складає 30 хв, при додаванні 40% та 50% модифікованого ПА-6 час отвердження становить 35 та 40 хв відповідно (рис. 1).

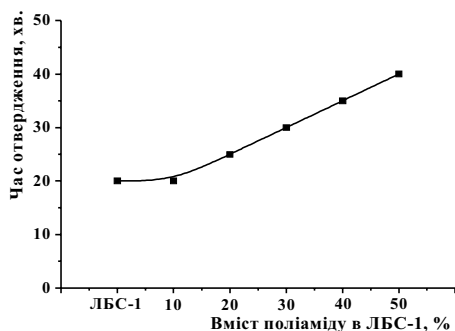


Рис. 1. Залежність часу отвердження від вмісту модифікованого ПА-6 в ЛБС-1

Ступінь отвердження зв'язувача визначали методом екстракції. Встановлено, що для всіх матеріалів вміст гель-фракції становить 95–98%.

Хімічну структуру зв'язувачів вивчали методом ІЧ-спектроскопії [10]. У спектрах смоли ЛБС-1 наявні смуги поглинання, що характерні для:

- —ОН група — 3000–3600  $\text{см}^{-1}$ ;
- коливання ароматичного кільця — 1440–1625  $\text{см}^{-1}$ ;
- зв'язок С–О–Н — 1000–1400  $\text{см}^{-1}$ ;
- деформаційні коливання зв'язку С–Н — <900  $\text{см}^{-1}$ .

У спектрах N-метоксизаміщеного поліаміду наявні наступні характерні смуги поглинання:

- зв'язок N–H — 3070–3500  $\text{см}^{-1}$ , 1500–1600  $\text{см}^{-1}$  — «Амід II», 700–800  $\text{см}^{-1}$ ;
- зв'язок С–Н — 2880–2950  $\text{см}^{-1}$ ;
- зв'язок С–N — 1000–1360  $\text{см}^{-1}$ , 530–770  $\text{см}^{-1}$  — «Амід III»;
- зв'язок С–О — 1630–1680  $\text{см}^{-1}$  — «Амід I».

У спектрах етилового спирту наявні такі смуги

поглинання:

- —ОН-група — 3000–3600  $\text{см}^{-1}$ ;
- зв'язок С–О–Н — 1000–1075  $\text{см}^{-1}$ , 1260–1350  $\text{см}^{-1}$ ;
- коливання скелету — 700–1500  $\text{см}^{-1}$ ;
- зв'язок С–Н — 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  — валентні коливання, 1300–1480  $\text{см}^{-1}$  — деформаційні коливання, 720–790  $\text{см}^{-1}$  — маятникові коливання.

Вивчення складу екстрагованої речовини із отвердженого зв'язувачі ЛБС-М50 показало, що в спектрах неотвердженої частини наявні смуги поглинання, які характерні для етилового спирту, адже процес екстракції проводили саме цим розчинником:

- —ОН-група — 3000–3600  $\text{см}^{-1}$ ;
- зв'язок С–Н — 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  — валентні коливання, 1300–1480  $\text{см}^{-1}$  — деформаційні коливання, 720–790  $\text{см}^{-1}$  — маятникові коливання;

- зв'язок С–О–Н — 1000–1075  $\text{см}^{-1}$ , 1260–1350  $\text{см}^{-1}$ ;

а також для смоли ЛБС-1:

- —ОН-група — 3000–3600  $\text{см}^{-1}$ ;
- зв'язок С–О–Н — 1000–1400  $\text{см}^{-1}$ ;
- деформаційні коливання зв'язку С–Н — <900  $\text{см}^{-1}$ .

Присутні також смуги поглинання, які характерні для поліаміду, а саме для зв'язку N–H (1600–1500  $\text{см}^{-1}$  — «Амід II»), однак їх інтенсивність є незначною, що свідчить про те, що переважна більшість поліаміду втратила розчинність та вбудована в структуру зшитого полімерної матриці (рис. 2).

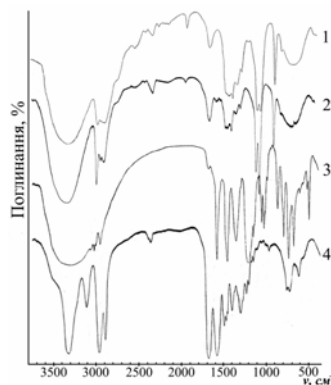
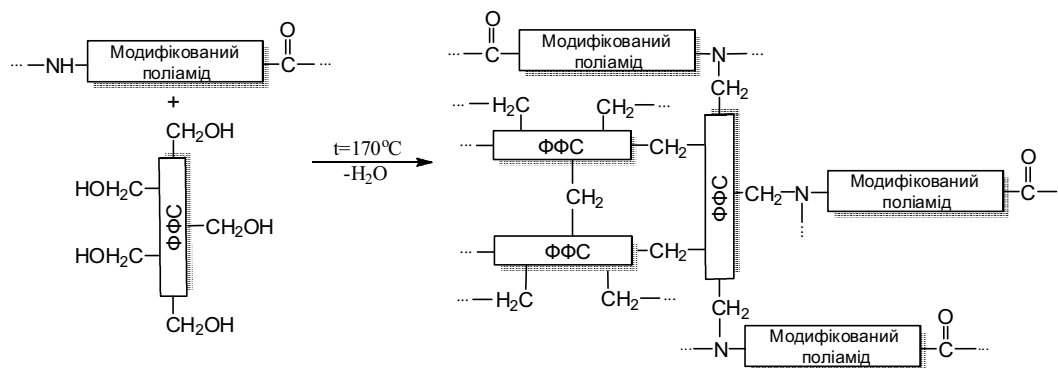


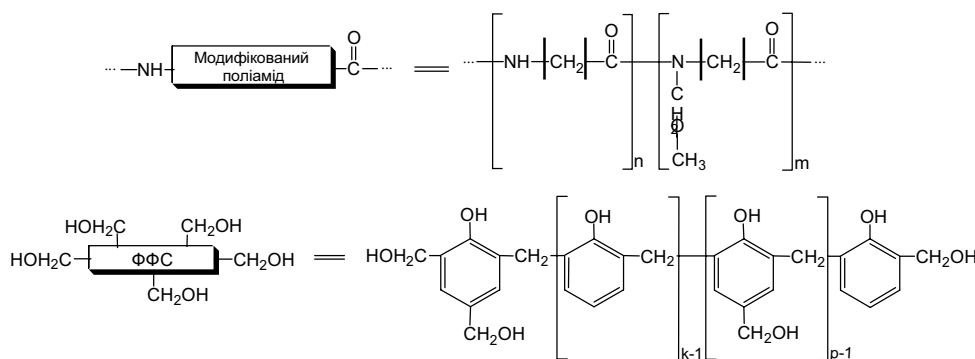
Рис. 2. ІЧ спектри етилового спирту (1), смоли ЛБС-1 (3), модифікованого поліаміду ПА-6 (4) та неотвердженої частини смоли ЛБС-М50 (2)

Кількісно вміст поліаміду в неотвердженій частині зв'язувача визначали за вмістом азоту методом Кьельдаля. Для всіх смол він не перевищує 0,5%, що еквівалентно ~5 мас.% поліаміду в екстрагованій частині.

Таким чином, за результатами сумісного аналізу даних екстракції, ІЧ-спектроскопії та елемен-



де



Схема

тного аналізу можна стверджувати, що в умовах гарячого отвердження проходить практично повна сумісна конденсація ФФС з поліамідом за запропонованою принциповою схемою.

Аналіз часу гелеутворення зв'язувачів ЛБС-М10 – ЛБС-М50 свідчить про те, що швидкість їх отвердження залежить від вмісту в них поліаміду. Виходячи з цього, стає можливим стверджувати, що взаємодія метилольних груп ФФС з активним воднем поліаміду протікає зі значно меншою швидкістю, ніж їх взаємодія з активним воднем ароматичного кільця.

За даними термогравіметричного аналізу вихідних речовин (ЛБС-1 і модифікованого ПА-6) та отриманих смол ЛБС-М встановлено, що серед досліджених матеріалів найменшу термічну стабільність має смола ЛБС-1 (рис. 3).

Для неї у всьому діапазоні температур, що

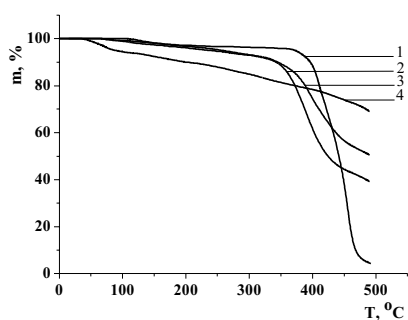


Рис. 3. Дані термогравіметричного аналізу модифікованого ПА-6 (1), модифікованих смол ЛБС-1М-30 (3) та ЛБС-1М-50 (2), вихідної смоли ЛБС-1 (4)

досліджувався (до 500°C), наявна постійна втрата маси (до 31%). Подібні результати спостерігали Cherg Chang and Juanita R. Tackett в роботі [11] при сумісному термогравіметрично-мас-спектрометричному дослідженні термічної стабільності фенолоформальдегідних смол в атмосфері гелію. Було встановлено, що до 180°C з отвердженої фенольної смоли виділяється адсорбована вода, метанол та залишки неотвердженого фенолу. В діапазоні температур 180–300°C виділяється вода, що отримана за рахунок отвердження ФФС (конденсації фенольних гідроксилів). При температурі більше за 300°C починається деструкція полімерної матриці, яка супроводжується виділенням ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, диметилфенолу та ін.) і карбонізацією 50% залишків ФФС.

ЛБС-М, що отримані введенням 30% поліаміду до складу ЛБС-1 (отверджена смола ЛБС-М30), виявляють стійкість в атмосфері повітря до температури 360°C. При вмісті поліаміду 50% (ЛБС-М50) – до 370°C. N-заміщений ПА-6 стійкий до термоокисної деструкції до 400°C.

При термічній обробці смол ЛБС-М зафіксована невелика втрата маси (до 6,7%), яка обумовлена конденсацією гідроксилів, але це не є критичним для даного матеріалу, адже отримуємо більший ступінь зшивки.

Настільки значне підвищення стійкості до термоокислювальної деструкції зв'язувачів в ряду ЛБС-М10 – ЛБС-М50 може бути пояснене, по-перше, зменшенням відсоткової кількості смоли ЛБС-1 у складі зв'язувачів, по-друге, просто-

ровими утрудненнями конденсації при підвищеній температурі активних фенольних гідроксилів за рахунок наявності в системі молекул поліаміду.

Отримані смоли ЛБС-М показали високу ефективність в якості полімерних зв'язувачів для ПКМ, що було показано на прикладі модельних зразків базальтопластиків (рис. 4).

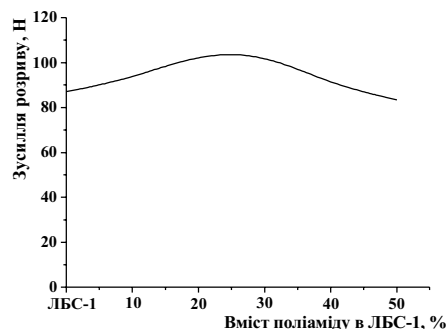


Рис. 4. Залежність міцності модельних зразків від вмісту поліаміду в ЛБС-1

Введення модифікованого ПА-6 в ЛБС-1 в кількості до 30% сприяє підвищенню міцності отриманих мікропластиків. Подальше введення поліаміду призводить до зниження міцності модельних зразків. Це викликано зміною міцності самого зв'язувача. Міцність вихідної базальтової нитки складає 67,9Н.

Відносне подовження зразків у всіх випадках зменшувалось, що свідчить про покращення адгезійної взаємодії в системі полімерна матриця — наповнювач.

Таким чином, в результаті проведеної роботи розроблено ряд нових модифікованих ФФС, які мають життєздатність до 1 року та в отвердженому стані характеризуються високим комплексом фізико-механічних характеристик.

Встановлено, що при конденсації ЛБС-1 і модифікованого ПА-6 утворюється сумісна тривимірні сітка.

Отримані матеріали стійкі до термоокислювальної деструкції до 370°C, і збільшення вмісту поліаміду приводить до підвищення термостійкості. За рахунок цього вони можуть бути рекомендовані для створення на їх основі ПКМ для роботи в умовах підвищених температур і високих механічних навантажень.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Полімерні композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці / Джур Є.О., Кучма Л.Д., Манько Т.А., Сітало В.Г., Санін Ф.П., Санін А.Ф. — К.: Вища освіта, 2003. — 399 с.
2. Пилиповский Ю.Л., Грудина Г.В., Сапожникова А.Б. Композиционные материалы в машиностроении. — К.: Техника, 1990. — 139 с.
3. Шведчак Д.А., Симхович Н.И. Детали подшипников из композитов // Автомобильная промышленность. — 1990. — № 12. — С.13-15.
4. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites / Richa Agrawal, Saxena N.S., Sharma K.B., Thomas S., Sreekala M.S. // Materials Science and Engineering. — 2000. — А 277 — Р.77-82.
5. Справочник по пластическим массам / Ред. Гарбара М.И., Акутина М.С., Егорова Н.М. — М.: Химия, 1967. — 285 с.
6. Pat. № 2.430.923 USA. N-alkoxymethyl polyamide and method for obtained same / Henry D. Foster, Arthur W. Larchar; assignors to E.I. du Pont de Nemours & Company. — № 503,130; Filing date: Sep 20, 1943, Issue date: Nov 18, 1947.
7. Шугал Я.Л., Барановский В.В. Слоистые пластики. — М.: Госхимиздат, 1953. — 154 с.
8. Конструкционные композиционные фенопласты с базальтовым волокнистым наполнителем / Липко Е.А., Бурмистр М.В., Кобельчук Ю.М., Михайлова О.И., Романова А.В. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 3. — С.55-59.
9. Пат 51290А Україна, МПК C08L 61/70, C08K 5/16, C08I 5/14, 5/16. Композиційний матеріал / Третьяков А.О., Баштаник П.І., Бурмистр М.В., Токарев В.С., Шевчук О.М., Воронов С.А. (Україна). — № 2002021272; Заявл. 15.02.02; Опубл. 15.11.02. — 4 с.
10. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высш. школа, 1971. — 264 с.
11. Cherng Chang, Juanita R. Tackett. Characterization of phenolic resins with thermogravimetry-mass spectrometry // Thermochemica Acta. — 1991. — № 192. — Р.181-190.

Надійшла до редакції 17.04.2012