

О. В. Суберляк, В. В. Красінський, В. В. Кочубей, Й. М. Шаповал

Вплив хімічної модифікації полівінілпіролідонем на фізико-механічні властивості фенолоформальдегідної смоли

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Методами диференційно-термічного та ІЧ спектроскопічного аналізів та з використанням модельних сполук підтверджено хімічну взаємодію між макромолекулами новолачної фенолоформальдегідної смоли й полівінілпіролідону в розплаві. Вивчено механізм взаємодії, яка відбувається в області температур 120–130 °С за участю кінцевих метоксильних груп фенолоформальдегідної смоли з утворенням кополімеру, що має значний вплив на адгезійні властивості модифікованої фенолоформальдегідної смоли, на міцність при статичному згинанні та поверхневу твердість затверділих продуктів, а також на електроізоляційні властивості.

У зв'язку з широким застосуванням фенолоформальдегідних смол (ФФС) у промисловості та в побуті на сьогодні виникла необхідність в отриманні нових видів фенопластів з високими фізико-механічними показниками й універсальним комплексом властивостей при експлуатації за різних умов. Одним з шляхів оптимізації властивостей полімерних матеріалів є їх модифікація, яка полягає в керованій зміні хімічної будови та фізичної структури полімерів.

Для модифікації ФФС використовували полівінілпіролідон (ПВП). Перспективність його застосування зумовлена комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей: це — висока здатність до комплексоутворення, добрі адгезійні властивості, висока поверхнева активність та іонізаційна здатність [1]. Крім традиційних напрямів застосування ПВП у медицині, фармацевтичній і текстильній промисловості, велику увагу приділено розробці та дослідженню властивостей нових матеріалів на його основі. На даний час відомості про поєднання ФФС й ПВП у полімерних композиціях, зокрема в клейових, у літературних джерелах відсутні. Це, очевидно, можна пояснити значною відмінністю галузей їх застосування. Нами вперше підтверджено позитивну роль ПВП у модифікації новолачних ФФС [2–5].

У попередніх роботах [2–4] встановлено вплив ПВП на властивості модифікованих фенолоформальдегідних композицій. Клеї на основі такої композиції характеризуються високими фізико-механічними [2] й адгезійними властивостями [3, 4].

На даному етапі головним завданням було вивчення механізму хімічної взаємодії у розплаві між макромолекулами ФФС й ПВП, а також визначення взаємозв'язку фізико-механічних й електроізоляційних властивостей ФФС, зокрема адгезійної міцності, механічної міцності при статичному згинанні та поверхневої твердості з композиційним складом вихідної суміші ФФС з ПВП.

За об'єкти досліджень було вибрано: зразок 1 — ФФС новолачного типу СФ-0112 (ГОСТ 18694-73); 2, 3 й 4 — композиції ФФС з ПВП у процентному співвідношенні 294 : 1, 147 : 1 і 73 : 1% за масою відповідно; 5 — ПВП (МРТУ 8457-79) з молекулярною масою 12600 ± 2500 .

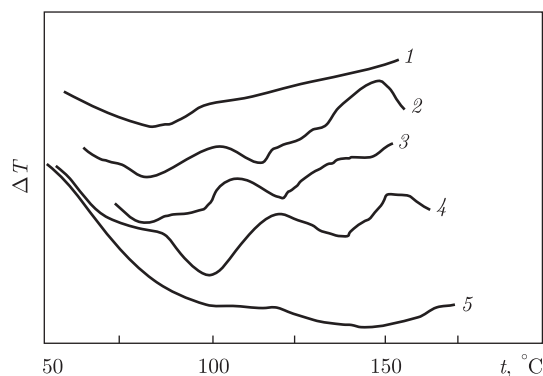


Рис. 1. Диференційно-термічний аналіз композицій:

1 – ФФС новолачного типу; 2 – ФФС : ПВП = 294 : 1; 3 – ФФС : ПВП = 147 : 1; 4 – ФФС : ПВП = 73 : 1; 5 – ПВП

Термоліз зразків проводили на дериватографі Q-1500 системи Паулік–Паулік–Ердей. Зразки 1 й 2 вивчали в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ на повітрі. Маса зразків 200 мг, чутливість за шкалою диференційно-термічного аналізу (ДТА) 100 мкВ. Еталонною речовиною був оксид алюмінію. Зразки у ході досліджень нагрівали до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ІЧ спектроскопічні дослідження виконували, згідно з методикою [6], на спектрографі SPECORD M-80 у діапазоні частот від 400 до 4000 см^{-1} .

Композиції для вивчення фізико-механічних характеристик отримували механічним змішуванням спиртових розчинів новолачної ФФС й ПВП. Для затвердіння смоли використовували уротропін. Твердіння композицій спостерігалось при $150\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

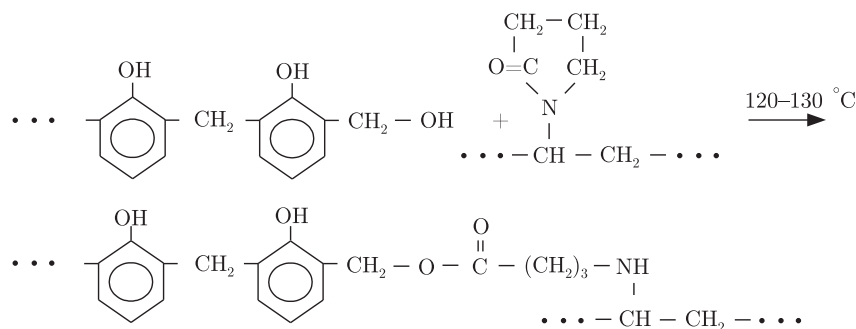
Міцність при статичному згинанні зразків композицій визначали за ГОСТом 4648-63, адгезійну міцність клейових з'єднань метал – метал і метал – скло – на зсув за ГОСТом 14759-69 та на відрив за ГОСТом 14760-69. Дослідження проводили на розривній машині марки 050/RT-601U японської фірми “KIMURA MACHINERY”. Поверхневу твердість визначали на консистометрі Хеплера втискуванням у зразок сталевого конуса з кутом $53^{\circ}08'$ при навантаженні 50 Н протягом 60 с; питомий об'ємний електричний опір зразків – за ГОСТом 6433.2-71.

Результати досліджень та їх обговорення. Прогнозована зміна фізико-механічних властивостей, зокрема адгезійної активності ФФС, передбачалась не стільки від фізичних ефектів, викликаних унікальними властивостями ПВП, а завдяки керованому процесу хімічної взаємодії ПВП з ФФС. Оскільки затвердіння смоли відбувалося в умовах високих температур ($150\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$) з урахуванням екзотермічного ефекту, можна очікувати реакції між вільними гідроксильними групами ФФС та лактамними циклами ПВП. Це сподівання підтверджується рядом фізичних і хімічних методів досліджень: ДТА зразків, ІЧ спектроскопії, хімічного титрування тощо. Результати проведеного ДТ аналізу ілюструє рис. 1.

Два ендотермічні ефекти фіксуються на кривих ДТА (див. рис. 1) зразків композицій в області температур $50\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перший ендоефект, який проявляється при $50\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ і є характерним також для чистої ФФС, відповідає процесу розтоплення смоли. Збільшення кількості ПВП спричинює поглиблення цього ендоефекту та зміщення його в область підвищених температур. Це можна пояснити тим, що в реакційній суміші між макромолекулами ФФС за участю кінцевих гідроксильних груп та карбонільними групами мак-

ромолекул ПВП утворюються водневі зв'язки, які зумовлюють виникнення впорядкованої флуктуаційної сітки, що руйнується при підвищеній температурі. У цьому температурному діапазоні, як свідчать дані ІЧ спектроскопічного аналізу, очевидно, спостерігається часткова хімічна взаємодія між ПВП і ФФС з розкриттям піролідонового циклу та утворенням естерного зв'язку. На спектрах зразків композиції, прогрітих протягом 1 год при 100 °С, фіксується смуга поглинання при 1735 см⁻¹, що характерна для естерного зв'язку — О—СО—, за наявності смуги поглинання в області 1040 см⁻¹, характерної для метоксильних груп ФФС.

На кривих ДТА зразків композицій в області температур 105–155 °С, на відміну від зразка чистої ФФС, спостерігається поява чітко вираженого ендотермічного ефекту, який відповідає процесу хімічної взаємодії ФФС з ПВП. Максимуми ендоефектів зразків, залежно від концентрації ПВП, проявляються в межах температур від 115 до 140 °С. Хімічна реакція відбувається в процесі прищеплення ланцюгів ФФС до ПВП з утворенням прищепленого кополімеру кополі(вінілпіролідон-пр-метиленфенол) за таким механізмом:



Збільшення вмісту ПВП у вихідній суміші приводить до поглиблення ендотермічного ефекту хімічної взаємодії між компонентами композиції і зміщує його в область підвищених температур, очевидно, внаслідок зростання молекулярної маси продукту взаємодії і утворення міжмолекулярних поперечних зв'язків.

Наявність метоксильних груп у структурі ФФС підтверджується методом хімічного титрування [7] та ІЧ спектроскопією. На ІЧ-спектрах, крім смуг поглинання в області 1200 см⁻¹, які є характеристичними для фенольних гідроксилів, чітко проявляються смуги поглинання при 1040 см⁻¹, які властиві метоксильним групам.

Про те, що інтенсивність процесу приєднання ФФС до ПВП в умовах нагрівання суміші зростає при температурах понад 120 °С, свідчать дані ІЧ спектроскопічного аналізу. На спектрах зразків композиції, прогрітих протягом 1 год при 120 °С, спостерігається суттєве зростання смуги поглинання естерного зв'язку при 1735 см⁻¹ та зменшення смуг поглинання піролідонового циклу й метоксильних груп при 1700 й 1040 см⁻¹ відповідно (табл. 1). Одночасно із зведених у табл. 1 даних видно, що інтенсивність смуг поглинання фенольних гідроксилів при 1200 см⁻¹ залишається незмінною для всіх зразків, що підтверджує перебіг реакції ПВП саме з вільними метоксильними групами ФФС. Відсутність хімічної взаємодії між ПВП та фенольними гідроксогрупами ФФС підтверджена модельними дослідженнями з фенолом. Методом хімічного титрування [7] доведено, що при змішуванні фенолу та ПВП кількість фенольних гідроксилів у системі не змінюється, це пояснюється слабкою реакцією ПВП [1] і фенолу. На спектрах зразка композиції ФФС : ПВП = 147 : 1, прогрітого протягом 1 год при 175 °С, відсутні смуги поглинання піролідонового циклу та

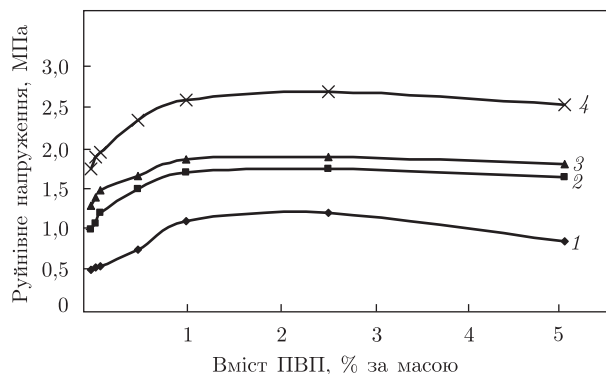


Рис. 2. Вплив вмісту ПВП на адгезійні властивості композицій залежно від природи основи: 1 – ME-ME-відрив; 2 – ME-СКЛОвідрив; 3 – ME-MEзсув; 4 – ME-СКЛОзсув

метоксильних груп, а інтенсивність смуги поглинання естерного зв'язку є максимальною (див. табл. 1), що свідчить про завершення процесу хімічної взаємодії між ФФС та ПВП у вказаній температурній області.

З кривої ДТА зразка ПВП (див. рис. 1, крива 5) видно, що в діапазоні температур від 50 до 175 °С фіксується поява широкого ендотермічного ефекту, який пов'язаний з процесами втрати вологи та розм'якшення полімеру. Форма ендоефекту не відповідає вигляду кривих ДТА для зразків композицій. Ефект проявляється в більш широкому діапазоні температур і є менш чітко вираженим, на відміну від сумішей ФФС з ПВП, що додатково підтверджується перебігом процесу хімічної взаємодії у зразках композицій ФФС + ПВП в області температур 105–175 °С.

Кополі(вінілпіролідон-пр-метилефеноли) зумовлюють специфіку структурування смоли під час затвердіння її уротропіном, яка полягає в тому, що полімерна сітка утворюється за участю метилефенольних ланцюгів, які хімічно зв'язані з полівінілпіролідоновими ланцюгами. Отже, макромолекули ПВП можуть виступати як хімічні містки між окремими структурними фрагментами в затверділому матеріалі. Прищеплення ФФС до ПВП сприяє утворенню хімічного зв'язування полімерними ланцюгами ПВП окремих мікродоменів просторово затверділих ФФС, що, закономірно, повинно підвищувати стійкість матеріалу до механічних навантажень.

Наслідком хімічної взаємодії між макромолекулами ФФС й ПВП є зміна фізико-механічних та електроізоляційних властивостей ФФС, зокрема адгезії до скла та металу (рис. 2), міцності при статичному згинанні та поверхневої твердості (рис. 3), питомого об'ємного електричного опору.

Таблиця 1. Абсолютна інтенсивність смуг поглинання на ІЧ-спектрах зразків

Склад композицій	Метоксильні групи –ОН– при 1040 см ⁻¹	Фенольні групи –ОН– при 1200 см ⁻¹	Естерний зв'язок (–О–СО–) при 1735 см ⁻¹	Піролідоновий цикл при 1700 см ⁻¹
ФФС новолак	5	25	–	–
ФФС : ПВП = 147 : 1	4	25	1	7
ФФС : ПВП = 147 : 1 при 120 °С	2	25	4	5
ФФС : ПВП = 147 : 1 при 175 °С	–	25	8	–

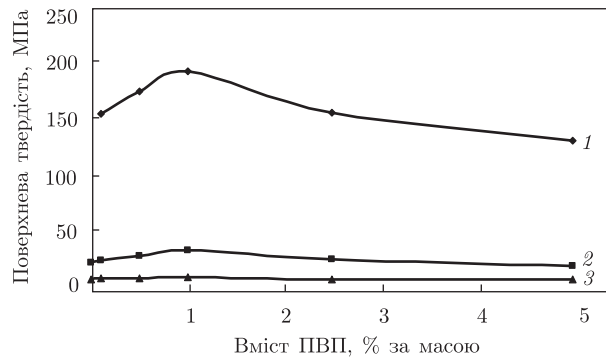


Рис. 3. Залежність поверхневої твердості композицій від вмісту ПВП та режиму твердіння при 150–160 °С (1); 70–90 °С (2); 18–20 °С (3)

Полівінілпіролідон завдяки наявності в своїй структурі непрореагованих полярних функційних груп, а також поява нових полярних груп при взаємодії, згідно зі схемою хімічної реакції, сприяє утворенню додаткових хемосорбційних зв'язків із поверхнями, що склеюються, внаслідок чого підвищується адгезія клейових з'єднань на основі даних композицій (див. рис. 2). Однак дослідженнями встановлено, що вплив кількості ПВП на адгезію має обмежений характер — адгезія істотно зростає при підвищенні масового вмісту ПВП до 2–2,5%. і в подальшому підвищення вмісту ПВП у композиції може спричинити деяке зниження міцності клейового з'єднання, тому оптимальний масовий вміст ПВП у композиції 1–2,5% (див. рис. 2).

При масовому вмісті ПВП у композиції до 1% поверхнева твердість (рис. 3) підвищується. Це пояснюється тим, що введення ПВП у таких кількостях приводить до зростання густини сітки, утвореної хімічними та фізичними вузлами зшивання в процесі затвердіння смоли, а при подальшому збільшенні вмісту ПВП впорядкованість у пакуванні ланцюгів руйнується, що спричинює більшу дефектність структури і, відповідно, зниження твердості. Аналогічний характер мають криві зміни границі міцності при згинанні від вмісту ПВП. Модифікація ФФС полівінілпіролідом сприяє покращенню електроізоляційних властивостей затверділих композицій, але ця зміна відчутна лише при масовому вмісті ПВП до 1%; $\rho_v^{\max} = 5,66 \cdot 10^{10}$ Ом·м, а їх зниження при подальшому збільшенні його кількості пояснюється тим, що при значних кількостях ПВП у зразках є непрореаговані полярні групи, які, внаслідок утворення фізичних зв'язків, підвищують електропровідність. Отже, хімічна взаємодія між ФФС та ПВП найбільш повно відбувається при масових концентраціях ПВП у суміші до 1%.

Фізико-механічні характеристики модифікованих композицій значно покращуються з підвищенням температури затвердіння зразків, але ці зміни також мають екстремальний характер. Як видно з рис. 3, поверхнева твердість істотно зростає при масовій кількості ПВП у суміші, близькій до 1%, лише для зразків, які були затверділими при високій температурі. Хоча можна відзначити деякі зміни твердості і після нагрівання композиції при 70–90 °С, які можна пояснити утворенням фізичної структури з гомогенним розподілом макромолекул ПВП. Одночасно встановлено, що границя міцності при згинанні затверділих зразків зростає в 2 рази при масовому вмісті ПВП 1%. Отже, взаємодія ПВП з ФФС не тільки змінює хімічну будову сітки при затвердінні смоли, але слугує фізичним полімерним модифікатором. Очевидно, спостерігається ефект утворення структури “змійка в сітці”.

Таким чином, дослідженнями, проведеними авторами даного повідомлення, підтверджено можливість хімічної модифікації новолачних ФФС полівінілпіролідом при температурах понад 120 °С. За допомогою методів диференційно-термічного та ІЧ спектроскопічного аналізів, а також з використанням модельних сполук показано, що макромолекули ФФС приєднуються до ПВП за участю вільних метоксильних груп ФФС новолачного типу, наявність яких у структурі ФФС доведена ІЧ спектроскопією і хімічним титруванням, та карбонільних груп у макромолекулах ПВП. Доведено, що хімічна модифікація ФФС полівінілпіролідом сприяє підвищенню адгезійних, електроізоляційних та фізико-механічних властивостей затверділих за допомогою уротропіну зразків, зокрема підвищує поверхневу твердість, міцність на згинання і питомий об'ємний електричний опір підвищились у 2 рази, а адгезія до скла та металу при цьому зростає більше ніж у 1,5 раза.

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – Москва: Наука, 1970. – 150 с.
2. Суберляк О. В., Шаповал Й. М., Красінський В. В. Особливості одержання модифікованих феноло-формальдегідних смол. Фізико-хімічні властивості // Хім. пром-сть України. – 2007. – № 2. – С. 45–48.
3. Суберляк О. В., Шаповал Й. М., Красінський В. В. Клейові композиції на основі феноло-формальдегідних смол. Адгезійні властивості // Там само. – 2007. – № 6. – С. 36–38.
4. Красінський В. В., Шаповал Й. М. Дослідження механічних властивостей клейового шва на основі модифікованої полімерної складової // Вісн. НУ “Львів. політехніка”. – 2006. – № 553. – С. 311–314.
5. Пат. 82171 Україна, МПК С 08 К 5/09, С 08 L 61/00. Полімерна композиція для склеювання сталі зі склом / О. В. Суберляк, Й. М. Шаповал, В. В. Красінський. – № а200703595; Заявл. 02.04.2007. – Опубл. 11.03.2008. – Бюл. № 5.
6. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1982. – 327 с.
7. Калинина Л. С. Анализ конденсационных полимеров. – Москва: Химия, 1984. – 217 с.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 02.07.2008

O. V. Suberlyak, V. V. Krasinsky, V. V. Kochubei, I. M. Shapoval

Effect of a chemical modification by polyvinylpyrrolidone on the physico-mechanical properties of phenol-formaldehyde resin

The chemical interaction between phenol-formaldehyde resin and polyvinylpyrrolidone macromolecules in melt is confirmed by differential-thermic and infra-red-spectroscopic analyses and by the usage of model compounds. The mechanism of such an interaction is studied as well. The interaction is in the temperature range 120–130 °C with the assistance of final methoxyl groups of phenol-formaldehyde resin with co-polymer formation. The co-polymer formation has significant effect on the adhesion properties of modified phenol-formaldehyde resin, static bending strength and surface toughness of hardened products, and insulating characteristics as well.