

В.В. Красінський, В.В. Кочубей\*, Й.М. Шаповал  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас,  
\*кафедра фізичної та колоїдної хімії

## ДЕРИВАТОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Красінський В.В., Кочубей В.В., Шаповал Й.М., 2008

Методами диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів досліджено вплив епоксидної смоли та полівінілпіролідону на термостійкість новолачної феноло-формальдегідної смоли. Проведено порівняльний аналіз термічної стійкості розробленої епокси-новолачної композиції та новолаку. Зразок епокси-новолачної композиції характеризується вищою термічною стійкістю, ніж зразок феноло-формальдегідної смоли.

Methods differential-thermal and thermogravimetryque analyses investigate influence epoxy resin and polivinylpirolidone on thermal stability novolac phenol-formaldehyde resin. The comparative analysis of thermal stability of developed epoxy-novolac composition and phenol-formaldehyde resin is carried out. The sample of epoxy-novolac composition is characterized by higher thermal stability than phenol-formaldehyde resin sample.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Розвиток галузі полімерних клеїв та захисних покриттів вимагає створення нових полімерних матеріалів із заданим поєднанням властивостей, насамперед з підвищеною адгезійною міцністю, водо- та хімістійкістю, термотривкістю. Композиційні матеріали на основі епокси-новолачних смол посідають значне місце серед полімерів відповідального призначення завдяки комплексу цінних властивостей, які дають змогу використовувати їх у різних умовах експлуатації. Однією з основних галузей, де використовуються епокси-новолачні полімери, є лакофарбова промисловість. Універсальність застосування епокси-новолачних лакофарбових матеріалів зумовлена широким температурним інтервалом їх затверднення і можливістю одержання різноманітних експлуатаційних характеристик матеріалів залежно від призначення. Композиційні матеріали на основі епокси-новолачних смол характеризуються високими фізико-хімічними та механічними властивостями.

**Аналіз останніх досліджень.** Широке застосування знайшли новолаки як зв'язне у клейовій композиції під час виготовлення електричних жарівок для з'єднання скляної колби з металевим цоколем [1]. Фенол-формальдегідна смола (ФФС), яка використовується в клеєвій композиції, поряд з великими перевагами (дешевизна, доступність, легкість виготовлення лаку, хороші діелектричні властивості, добра хімічна стійкість) має і істотні недоліки: мала механічна міцність, низька теплостійкість, низька адгезія до металу [2]. Перераховані недоліки призводять до великої кількості бракованих деталей під час склеювання металевого цоколя електричної жарівки і скляної колби. Зміна будови, складу і властивостей феноло-формальдегідних композицій досягається як структурним різноманіттям затверджувачів для них, так і легкістю їх хімічної модифікації завдяки наявності реакційно здатних груп.

Під час нагрівання суміші епоксидних і новолачних смол за температури 120–140 °С одержуються тверді, крихкі, плавкі і розчинні матеріали, які зберігають свої властивості за тривалого зберігання і здатні затверднути за температури 160–200 °С [3]. Продукти їх тверднення мають багато цінних фізико-механічних властивостей: високі межі міцності за стиснення і згину, мале усадження, стійкість в агресивних середовищах і підвищену термостійкість.

Основною реакцією під час тверднення епоксидних смол (ЕС) новолаками є взаємодія фенольних гідроксилів з епоксидними групами [3].

Як модифікатор феноло-формальдегідних смол також використовували полівінілпіролідон (ПВП). Перспективність його застосування зумовлена комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей. Це висока здатність до комплексоутворення, добрі адгезійні властивості, розчинність у воді та більшості органічних розчинників [4]. Окрім традиційних напрямків застосування ПВП в медицині, фармацевтичній та текстильній промисловості, велика увага приділяється розробленню і дослідженню властивостей нових матеріалів на його основі. Сьогодні відомості про поєднання феноло-формальдегідних смол та ПВП в полімерних композиціях та, зокрема в клейових композиціях, в літературних джерелах відсутні. Це, очевидно, можна пояснити значною відмінністю галузей їх застосування. Нами вперше підтверджена позитивна роль ПВП у модифікації новолачних ФФС [5–7].

У попередніх роботах [5–7] досліджували вплив ПВП на властивості модифікованих феноло-формальдегідних композицій. Клеї на основі такої композиції характеризуються високими фізико-механічними [5] та адгезійними властивостями [6, 7].

**Мета роботи** – методами термогравіметричного (ТГА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізів підтвердити вищу термостійкість модифікованої ПВП епокси-новолачної композиції порівняно з відомою клейовою композицією на основі ФФС з уротропіном [1].

**Методики досліджень.** Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ердей. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали зі швидкістю 5 °С/хв. Наважка становила в середньому 100 мг. Чутливість каналу за шкалою ТГ становила 100 мг, за шкалою ДТА–250 мкВ, за шкалою ДТГ–500 мкВ.

Об'єктами досліджень були (таблиця): зразок 1 – новолачна феноло-формальдегідна смола (ФФС) СФ-0112 (ГОСТ 18694-73), затверджена уротропіном, і зразок 2 – епокси-новолачна композиція (ЕНК), одержана шляхом механічного суміщення спиртових розчинів новолачної фенол-формальдегідної смоли марки СФ-0112 (ГОСТ 18694-73), полівінілпіролідону молекулярної маси 12600 (МРТУ 8457-79) з епоксидною смолою марки ЕД-22 (ГОСТ 10587-84). Для прискорення процесу тверднення одержаних ЕНК було вибрано каталізатор – N,N-диметиланілін (ДМА). Затвердження зразків здійснювалось за температури 150–160 °С упродовж 30–40 хв.

Дериватографічні дослідження проводили в діапазоні температур 20–1000 °С.

#### Теплостійкість за Віка та рецептура досліджуваних композицій

№ з/п	Склад композицій					Теплостійкість за Віка, T <sub>в</sub> , °С
	Феноло-формальдегідна смола, % мас.	Епоксидна смола, % мас.	Полівінілпіролідон, % мас.	Диметиланілін, % мас.	Уротропін, % мас.	
Зразок 1	98,5	-	-	-	1,5	105
Зразок 2	73,5	25	0,5	1	-	120

**Результати досліджень та їх обговорення.** Дані ДТА показано на рис. 1, а дані ТГА та ДТГ – на рис. 2.

На кривих ТГ (рис. 2) зразків в низькотемпературній області близько 320 °С спостерігається незначна втрата маси, яка пов'язана передусім з виділенням води і непрореагованих в процесі тверднення композицій фенолу та формальдегіду [8]. Цей процес супроводжується появою незначного ендоефекту на кривій ДТА (рис. 1).

Інтенсивна втрата маси зразків за даними термогравіметричного аналізу відбувається у температурному інтервалі 300–810 °С. Розклад зразків 1 і 2 відбувається за подібним механізмом впродовж чотирьох стадій і супроводжується появою екзоэффектів на кривих ДТА під час перебігу

кожної із стадій. За даними кривої ДТГ перша стадія термоокисної деструкції зразка 1 відбувається у температурному інтервалі 300–442 °С. Їй відповідає втрата маси 9,5 %. Згідно з даними ДТГ максимальна швидкість втрати маси зразка на цій стадії проявляється за температури 395 °С.

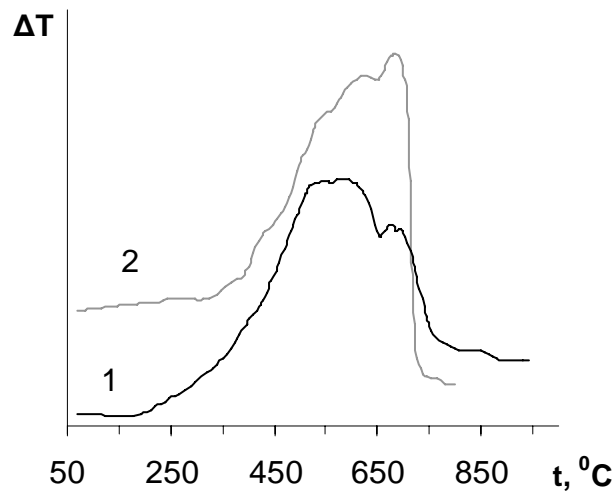


Рис. 1. Дані диференційно-термічного аналізу зразків ФФС (1) та ЕНК (2)

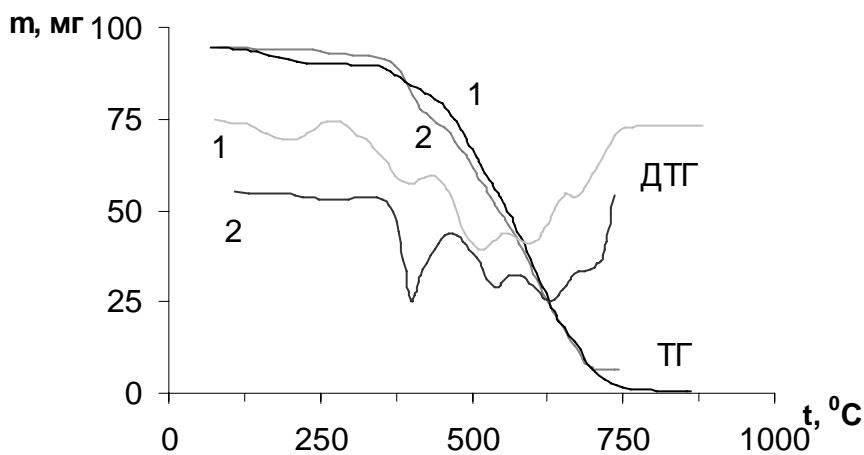


Рис. 2. Дані термогравіметричного та диференційно-термогравіметричного аналізів зразків ФФС (1) та ЕНК (2)

Перша стадія термоокисної деструкції зразка 2 відбувається в інтервалі температур 320 – 455 °С з максимальною швидкістю втрати маси за температури 400 °С. Втрата маси на цій стадії становить 20,8 %.

Друга стадія термолізу ФФС відбувається у температурному інтервалі 442–555 °С з максимальною швидкістю втрати маси за температури 515 °С. Втрата маси становить 32,5 %. Друга стадія деструкції ЕНК спостерігається в області температур 455–560 °С з максимальною швидкістю втрати маси за температури 532 °С. Втрата маси на цій стадії становить 25,3 %.

У розглянутих температурних інтервалах 300–560 °С швидкість деструкції зразків досягає максимального значення і відповідає виділенню основної частини газоподібних продуктів розкладу: води, оксиду та діоксиду вуглецю, метану, фенолу, крезолу, ксиленолу [8]. Температурний інтервал деструкції зразка 2 на першій і другій стадіях та температура максимальної швидкості втрати маси на кожній із них зміщені в область вищих температур. Це свідчить про вищу

термотривкість розробленої ЕНК порівняно з ФФС. Додатковим підтвердженням вищої термостійкості ЕНК є результати вимірювання теплостійкості за методом Віка (таблиця).

За температур, вищих, ніж 600 °С, під час термоокисної деструкції досліджувані композиції піддаються глибоким перетворенням, які супроводжуються повною втратою маси зразків з виділенням летких продуктів деструкції.

Третя стадія деструкції ФФС перебігає у температурному інтервалі 555–678 °С з максимальною швидкістю втрати маси за температури 610 °С, а для зразка 2 – в інтервалі 560–660 °С з максимальною швидкістю за температури 610 °С. Втрата маси зразка 1 на цій стадії становить 34 %, а ЕНК – 32,6 %.

Четверта стадія деструкції ФФС перебігає у температурному інтервалі 678 – 810 °С з максимальною швидкістю втрати маси за температури 718 °С, а зразка ЕНК – в інтервалі температур 660–740 °С з максимальною швидкістю за температури 682 °С. Втрата маси зразка 1 на цій стадії становить 13 %, а зразка 2–12,5 %.

Зміщення термоокисної деструкції на останніх двох стадіях зразка ЕНК в область нижчих температур пояснюється присутністю в її сітці ланцюгів ПВП, фрагментів епоксидіанової смоли, які здатні деструктувати за нижчих температур, ніж ФФС.

**Висновок.** Отже, отримані дані диференційно-термічного аналізу додатково підтвердили перебіг процесу хімічної взаємодії між феноло-формальдегідною смолою, ПВП та епоксидною смолою в присутності ДМА, яка призводить до підвищення ступеня затверднення і утворення тривимірної структури з підвищеною тепло- та термостійкістю.

Термоокисна деструкція зразків ЕНК та ФФС відбувається за подібним механізмом. Зразок ЕНК характеризується вищою теплостійкістю та термотривкістю.

1. Денисов В.П., Мельников Ю.Ф. *Технология и оборудование производства электрических источников света.* – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 384 с. 2. Тетевосьян Г.О., Кузнецова И.Б. *Технология синтетических смол, пластических масс и изделий из них.* – М.: Высш. шк., 1967. – 411 с. 3. Николаев А.Ф., Тривно М.С., Крыжановский В.К., Барсова В.В., Петрова Н.М. *Влияние некоторых факторов на свойства отвержденных эпоксисинволачных блоксополимеров // Пластические массы.* – 1969. – №8. – С. 48–50. 4. Сидельковская Ф.П. *Химия N-винилпирролидона и его полимеров.* – М.: Наука, 1970. – 150 с. 5. Суберляк О.В., Шаповал Й.М., Красінський В.В. *Особенности одержання модифікованих феноло-фермальдегідних смол. Фізико-хімічні властивості // Хімічна промисловість України.* – 2007. – №2. – С. 45–48. 6. Суберляк О.В., Шаповал Й.М., Красінський В.В. *Клейові композиції на основі феноло-формальдегідних смол. Адгезійні властивості // Хімічна промисловість України.* – 2007. – №6. – С. 36 – 38. 7. Красінський В.В., Шаповал Й.М. *Дослідження механічних властивостей клеєвого шва на основі модифікованої полімерної складової // Вісник НУ „Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика”.* – 2006. – №553. – С. 311–314. 8. Кноп А., Шейб В. *Фенольные смолы и материалы на их основе / Пер. с англ.; Под ред. Ф.А. Шутова,* – М.: Химия, 1983. – 280 с.