

В.В. Красінський, О.В. Суберляк, Й.М. Шаповал  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ТЕПЛО-ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ, МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНОЮ СМОЛОЮ

© Красінський В.В., Суберляк О.В., Шаповал Й.М., 2007

**Виявлені закономірності одержання епокси-новолачних композицій та вибраний каталізатор їх тверднення. Встановлені оптимальні співвідношення феноло-формальдегідної та епоксидної смол і необхідна кількість каталізатора. Визначені теплостійкість і температура текучості незатверджених та затверджених епокси-новолачних композицій.**

**The regularities of epoxy-novolacs compositions obtaining are defined and their curing catalyst is selected as well. The optimal ratio of phenol-formaldehyde and epoxy resins and required quantity of catalyst are determined. The thermostability and viscosity temperature of uncured and cured epoxy-novolacs compositions are estimated.**

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** У зв'язку з широким застосуванням феноло-формальдегідних смол у промисловості і в побуті в теперішній час виникла необхідність в одержанні нових видів фенопластів, які мають високі фізико-механічні показники і універсальний комплекс властивостей, під час експлуатації в різних умовах. У цьому відношенні велику зацікавленість становить модифікація феноло-формальдегідних смол епоксидними сполуками.

Використання епоксидних сполук як модифікаторів для феноло-формальдегідних смол (ФФС) повинно забезпечувати комплексне покращання властивостей “зшитих” фенопластів, як за рахунок утворення додаткових просторових структур у резиті, так і за наявності у ланцюгу полярних функціональних груп.

**Аналіз останніх досліджень.** Під час нагрівання суміші епоксидних і новолачних смол при 120–140 °С одержуються тверді, крихкі, плавкі і розчинні матеріали, які зберігають свої властивості при тривалому зберіганні і здатні затверджуватися при 160–200 °С. Продукти їх затвердження володіють цінними фізико-механічними властивостями: високими межами міцності при стисненні і згині, малою осадкою, стійкістю в агресивних середовищах і підвищеною термостійкістю.

Одержання таких полімерних матеріалів має практичне значення. Їх застосовують як антикорозійні покриття і зв'язуючі, для виготовлення технологічного оснащення. Більш широкому застосуванню епокси-новолачних матеріалів перешкоджає їх недостатня еластичність в затвердженому стані, а відповідно невисока ударна в'язкість і мале відносне видовження. Підвищення пружних властивостей епокси-новолачних матеріалів дає змогу широко застосовувати їх для виготовлення деталей, які працюють в складних експлуатаційних умовах під значними статичними і динамічними навантаженнями.

Встановлено, що із збільшенням часу попереднього нагрівання при 120–140 °С суміші епоксидних і новолачних смол підвищується середня молекулярна маса, температура плавлення і густина, і зменшується вміст епоксидних груп при постійному загальному вмісті гідроксильних груп, що свідчить про хімічну взаємодію при цих температурах епоксидної смоли з новолачною з утворенням блоккополімеру [1].

Основною реакцією при затвердженні епоксидних смол (ЕС) новолаками є взаємодія фенольних гідроксилів з епоксидними групами [2]. У роботі [3] було встановлено, що нагрівання

новолачної феноло-формальдегідної смоли вище 200°C призводить до її затвердження внаслідок конденсації фенольних гідроксилів і утворення при цьому простого ефірного зв'язку.

Проведення реакцій в середовищі органічних розчинників сприяє розширенню кінетичної області перебігу процесів і збільшенню їх швидкості [4]. Проведення реакції в розчині під час змішування ФФС і ЕС дає можливість згомогенізувати композицію, внаслідок повнішого розчинення. Розкриття епоксидного циклу при взаємодії з гідроксильною групою феноло-формальдегідного олігомеру відбувається в присутності таких каталізаторів: гідроксид, алкоголят або сіль лужного металу [5,6], третинні аміни, четвертинні амонієві солі [7–9] або BF<sub>3</sub> [10].

**Мета роботи.** Метою роботи було одержати епокси-новолачні композиції, що володіють комплексом необхідних позитивних теплофізичних властивостей, а також визначити оптимальне співвідношення феноло-формальдегідної та епоксидної смол, за якого спостерігається найповніше затвердження композицій.

**Методики досліджень.** У роботі ЕНК одержували шляхом механічного суміщення розчину новолачної фенол-формальдегідної смоли марки СФ – 0112 (ГОСТ 18694 – 73) з епоксидною смолою марки ЕД – 22 (ГОСТ 10587-84). Одержану суміш витримували при 50 – 70 °С протягом 30–40 хв. Модифікацію проводили з метою покращання фізико-механічних та адгезивних властивостей.

Для прискорення процесу затвердження одержаних ЕНК було вибрано каталізатор – N,N-диметиланілін (ДМА), як розчинник – ізопропіловий спирт.

**Результати досліджень та їх обговорення.** У табл. 1, 2 наведені вміст гель-фракції та температурні показники композицій залежно від вмісту ДМА. Тривалість тверднення композицій становила 20 хвилин при температурі 170–180 °С.

При зростанні вмісту диметиланіліну від 0,25 до 2,5 %мас. вміст гель-фракції в композиціях зростає. Причому, при вмісті диметиланіліну 1 – 2,5 %мас. ступінь затвердження майже 100%. Теплостійкість композицій під час зростання вмісту ДМА також зростає, що пояснюється повнішим затвердженням композицій. Одержані композиції не переходять у в'язкотекучий стан під час нагрівання.

Залежність ступеня затвердження композицій та теплостійкості від вмісту ЕС наведені відповідно в табл. 3, 4 та 5, 6.

Таблиця 1

**Визначення ступеня затвердження в екстракторі Сокслета**

Склад композицій			Вміст золь-фракції, Z, %	Вміст гель-фракції, G, %
Феноло-формальдегідна смола (61% спиртовий розчин), %	Епоксидна смола, %	Диметиланілін, %		
74,75	25	0,25	25,72	74,28
74,50	25	0,5	16,62	83,38
74,00	25	1	1,00	99,00
72,50	25	2,5	0,20	99,80

У разі вмісту диметиланіліну в композиціях 0,5 %мас., при зростанні кількості епоксидної смоли вміст гель-фракції в композиціях зростає, причому, навіть при вмісті епоксидної смоли 25 %мас. він становить 83,38%, що свідчить про неповне затвердження композиції.

При вмісті диметиланіліну в композиціях 1 %мас. вміст гель-фракції в цих композиціях значно вищий, ніж у зразках композицій з табл. 5. Причому при вмісті епоксидної смоли 25%мас. ступінь затвердження 99%. Це пояснюється повнішим затвердженням композиції під час зростання вмісту диметиланіліну від 0,5 до 1% мас.

Таблиця 2

**Залежність теплостійкості та температури текучості композицій з ЕС 25% мас.  
від вмісту ДМА**

Склад композицій			Теплостійкість за Віка, T <sub>B</sub> , °C	Температура текучості, T <sub>тек</sub> , °C
Феноло-формальдегідна смола (61% спиртовий розчин), %	Епоксидна смола, %	Диметиланілін, %		
74,75	25	0,25	80	-
74,50	25	0,5	88	-
74,00	25	1	120	-
72,50	25	2,5	130	-

Таблиця 3

**Визначення ступеня затвердження в екстракторі Сокслета  
в композиціях з ДМА 0,5 %мас.**

Склад композицій			Вміст золь-фракції Z, %	Вміст гель-фракції, G, %
Феноло-формальдегідна смола (61% спиртовий розчин), %	Епоксидна смола, %	Диметиланілін, %		
98,5	1	0,5	100	0
94,5	5	0,5	99,69	0,31
89,5	10	0,5	31,03	68,97
74,5	25	0,5	16,62	83,38

Таблиця 4

**Визначення ступеня затвердження в екстракторі Сокслета  
в композиціях з ДМА 1% мас.**

Склад композицій			Вміст золь-фракції Z, %	Вміст гель-фракції, G, %
Феноло-формальдегідна смола (61% спиртовий розчин), %	Епоксидна смола, %	Диметиланілін, %		
98,0	1	1	97,95	2,05
94,0	5	1	82,27	17,73
89,0	10	1	30,07	69,93
74,0	25	1	1,00	99,00

Найповніше затвердження спостерігається при співвідношенні ФФС:ЕС=3:1 (табл. 3, 4).

Якщо порівняти композиції табл. 5 та 6, при зростанні вмісту епоксидної смоли від 1 до 5% мас. теплостійкість композицій дещо знижується. Це пояснюється неповним затвердженням цих композицій, а також збільшенням вмісту епоксидної смоли, яка має нижчу теплостійкість, ніж ФФС.

При збільшенні вмісту епоксидної смоли від 5 до 25% мас., теплостійкість композицій значно зростає, що пояснюється повнішим затвердженням композицій диметиланіліном (табл. 3, 4). Причому, при вмісті епоксидної смоли 25% мас. і диметиланіліну 1% мас. у композиціях спостерігається теплостійкість за Віка – 115°C.

**Залежність теплостійкості та температури текучості композицій з ДМА 0,5% мас. від вмісту ЕС**

Склад композицій			Теплостійкість за Віка, T <sub>B</sub> , °C	Температура текучості, T <sub>тек</sub> , °C
Феноло-формальдегідна смола (61% спиртовий розчин), %	Епоксидна смола, %	Диметиланілін, %		
98,5	1	0,5	84	120
94,5	5	0,5	80	120
89,5	10	0,5	82	-
74,5	25	0,5	85	-

Таблиця 6

**Залежність теплостійкості та температури текучості композицій з ДМА 1% мас. від вмісту ЕС**

Склад композицій			Теплостійкість за Віка, T <sub>B</sub> , °C	Температура текучості, T <sub>тек</sub> , °C
Феноло-формальдегідна смола (61% спиртовий розчин), %	Епоксидна смола, %	Диметиланілін, %		
97,5	1	1	84	120
93,5	5	1	82	120
88,5	10	1	96	-
73,5	25	1	115	-

Композиції з вмістом епоксидної смоли 10–25 % мас. при вмісті диметиланіліну 0,5–1 % мас. під час нагрівання не переходять у в'язкотекучий стан, а це означає що відбулося повне затвердження цих композицій.

**Висновки.** Внаслідок роботи одержано ЕНК, що володіють комплексом необхідних позитивних теплофізичних властивостей.

1. Николаев А.Ф., Тризно М.С., Крыжановский В.К., Барсова В.В., Петрова Н.М. Влияние некоторых факторов на свойства отвержденных эпоксисмоляных блоксополимеров. 2. Penczek S., Przemysl Chemiczny, 37, №1, 35 (1958). 3. Коршак В.В., Сергеев В.А., Козлов Л.В., Комарова Л.И. // Пласт. массы, №2, 33 (1966). 4. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. – М.: Химия, 1966. 332 с. 5. Пат. 799629 Великобритания, МКИ G 08 B 14/62; Опубл. 02.03.68. 6. Заявка 61 – 247720. Япония. 7. Пат. 4621123 США, МКИ G 03 B 27/64; Опубл. 22.06.66. 8. Пат. 4468508 США, МКИ G 06 B 17/64; Опубл. 12.05.65. 9. Пат. 4616826 США, МКИ G 05 B 23/64; Опубл. 16.06.63. 10. Заявка 61 – 152718 Япония.