

Влияние отвердителя NaOH на структуру и физико-механические свойства отвержденных ацетоноформальдегидных смол

Effect of NaOH hardener on the structure and physico-mechanical properties of cured acetone-formaldehyde resins

Е.К. САМОЙЛОВ, Н.А. АХМЕДОВ, А.В. ГРЕЧУХИН, И.В. НЕЧАЕВ, Е.Л. КРАСНЫХ

E.K. SAMOILOV, N.A. AKHMEDOV, A.V. GRECHUKHIN, I.V. NECHAEV, E.L. KRASNYKH

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Samara State Technical University, Samara, Russia

kinterm@samgtu.ru

Исследовано влияние количества NaOH на отверждение ацетоноформальдегидных смол. Проведены ИК-исследования полученных отвержденных смол, определены тепловые эффекты отверждения и физико-механические свойства отвержденных образцов. Показано, что изменение количества 45%-го раствора NaOH, взятого для отверждения в количестве от 4 до 8 масс.%, приводит к образованию продуктов отверждения с различными физико-механическими свойствами, что связано с различием в протекающих реакциях конденсации. Определены тепловые эффекты отверждения смолы при разных концентрациях раствора NaOH. Выяснено, что при введении 4 масс.% раствора NaOH протекают реакции альдольной конденсации, а при увеличении концентрации до 8 масс.% – реакции кротоновой конденсации. Для полученных образцов определены прочностные характеристики при изгибе, растяжении и сжатии.

Ключевые слова: ацетоноформальдегидные смолы, физико-механические свойства, отверждение, структура, ИК-спектры

The effect of NaOH concentration on the curing of acetone-formaldehyde resins has been studied. IR spectroscopic studies of the obtained cured resins were carried out, and the thermal effects of curing as well as the physical and mechanical properties of the cured samples were determined. It has been shown that varying the amount of 45% NaOH solution taken for curing from 4 to 8 wt.% leads to the formation of curing products with different physical and mechanical properties, which is due to the differences in the condensation reactions that occur. Thermal effects of resin curing at different concentrations of NaOH solution have been determined. It was found that upon the addition of 4 wt.% NaOH solution, aldol condensation reactions occur, while upon increasing the concentration to 8 mass%, crotonic condensation reactions occur. Flexural, tensile, and compressive strengths of the resulting samples were also determined.

Keywords: acetone-formaldehyde resins, physical and mechanical properties, curing, structure, IR spectra

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-21-24

Введение

Ацетоноформальдегидные смолы (АЦФ) представляют собой продукты поликонденсации ацетона и формальдегида. Они относятся к классу фенолоальдегидных смол и широко применяются в промышленности благодаря своим уникальным свойствам. Эти смолы находят применение в различных отраслях промышленности, таких как производство клеевых композиций и лаков, изготовление пресс-материалов и композитов. АЦФ смолы используются в качестве связующих агентов в производстве древесно-стружечных плит и фанеры, применяются в электротехнических изделиях и изоляционных материалах. Так, в работах [1–4] предлагается использовать АЦФ в качестве добавки к бетонам, в работах [5–10] АЦФ смолы служат основой для тампонажных растворов в нефтедобыче, а в работах [11–13] сульфированная АЦФ смола предлагается к использованию в качестве суперпластификаторов для бетона и диспергаторов для угля перед его сжиганием на тепло- и электростанциях.

Основным способом отверждения АЦФ смол в промышленности является отверждение с использованием водных растворов щелочей, взятых в различных концентрациях. При этом, несмотря на значительное количество публикаций и патентов, в литературе практически отсутствуют данные по химизму процесса отверждения и влиянию количества NaOH, подаваемого на отверждение, на свойства получаемых образцов. Наиболее интересной в данном ключе является работа [14], где на основе анализа спектров ЯМР¹³C и ИК-спектров образцов показано, что реакция

отверждения идет по путям альдольной и кротоновой конденсаций, и представлены основные физико-механические свойства отвержденных образцов.

Цель работы – исследование влияния количества NaOH, подаваемого на отверждение АЦФ смолы, на механизм химических реакций, протекающих при отверждении, и их тепловые эффекты, а также на физико-механические свойства полученных образцов.

Материалы и методы

В работе использовалась смола АЦФ-75 производства ЗАО «Химсинтез» (Россия). Для исследования были взяты три образца, в которых в качестве отвердителя использовался 45%-ный раствор NaOH в количестве 4, 6 и 8 масс.% от массы смолы (образцы (4%), (6%) и (8%) соответственно). Как показали предварительные испытания, меньшее количество отвердителя приводит к увеличению времени отверждения, а при использовании большого количества отвердителя процесс отверждения протекает почти мгновенно. Смешение смолы и щелочи проводили в один прием при перемешивании в течение 10 мин. при комнатной температуре. Отверждение образцов для ИК-исследований и физико-механических испытаний выполняли в изотермических условиях при температуре 23–26 °C.

Тепловые эффекты отверждения определяли в адиабатической калориметрической системе, снабженной перемешивающим устройством. Теплоемкость (C_p) АЦФ смолы была принята равной 1,2 кДж/(кг·К) на основании данных работы [15]. Расчет теплового эффекта (Q , кДж/кг) проводили по уравнению (1):

$$Q = C_p \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где Q – тепловой эффект, кДж/кг; C_p – теплоемкость, кДж/(кг·К), ΔT , К – разность между температурой начала эксперимента (22,5°C) и максимальной температурой при отверждении).

ИК-исследования проводили с использованием ИК Фурье-спектрометра ФСМ-2201 (ОКБ «Спектр», Россия) с приставкой диффузного отражения для отвержденных смол и приставкой МНПВО-36 (кристалл ZnSe) для исходной смолы.

Определение напряжений при изгибе (по ГОСТ 4648–2014), растяжении (по ГОСТ 11262–2017) и сжатии (по ГОСТ 4651–2014) проводили на разрывной машине Zwick Roell Z1010 (фирма Zwick GmbH & Co. KG, Германия) усилием до 1 тонны. Образцы изготавливали путем отверждения АЦФ смолы в соответствующих силиконовых формах.

Для испытаний на изгиб (ГОСТ 4648–2014) использовали образцы размером 80×10×4 мм, расстояние между опорами составляло 64 мм, скорость нагружения – 1 мм/мин.

Для определения модуля упругости при сжатии (ГОСТ 4651–2014) использовали образцы размером 50×10×4 мм, для определения максимального напряжения при сжатии – образцы размером 10×10×4 мм, скорость нагружения – 1 мм/мин.

Испытания на растяжение (ГОСТ 11262–2017) проводили на образцах типа 1Б при скорости нагружения 1 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Протекающие при отверждении щелочью АЦФ смолы реакции можно представить следующими типами: конденсация по метилольным группам, альдольная конденсация и кротоновая конденсация (рис. 1).

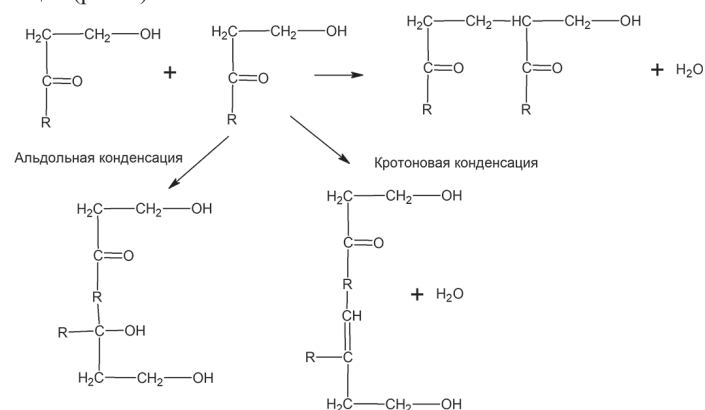


Рис. 1. Схема реакций отверждения АЦФ смолы в присутствии щелочи.

Как видно из рис. 1, в ходе реакции изменяется число функциональных групп. В случае конденсации по метилольным группам уменьшается количество гидроксильных групп, а количество карбонильных групп остается неизменным. В случае альдольной конденсации количество гидроксильных групп увеличивается, а количество карбонильных групп – снижается. При кротоновой конденсации количество гидроксильных групп не изменяется, количество карбонильных групп уменьшается и появляются группы с двойной связью.

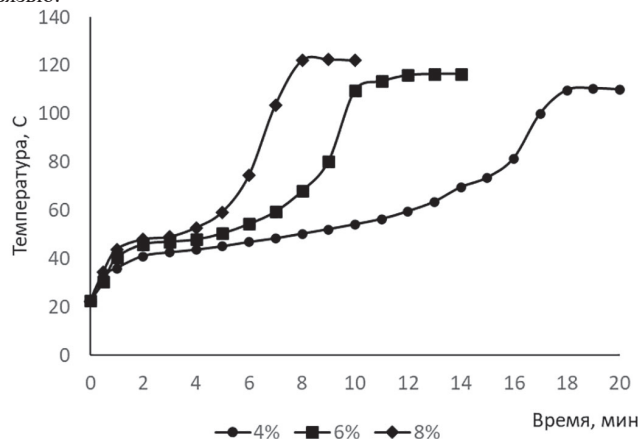


Рис. 2. Зависимость температуры отверждения образцов АЦФ смол от времени.

Для выяснения путей протекания реакций при отверждении определили тепловые эффекты отверждения и выполнили анализ ИК-спектров образцов.

Зависимость температуры от времени отверждения образцов при разных количествах отвердителя представлена на рис. 2.

Время до начала явно выраженного отверждения для образца (4%) составило 17 мин., для образца (6%) – 8 мин., для образца (8%) – 6 мин. Необходимо отметить, что в образцах (6%) и (8%) отверждение происходит практически мгновенно, а в образце (4%) наблюдается постепенное загустевание смолы, начиная с 14-й минуты процесса. Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении количества щелочи в реакционной системе резко увеличивается скорость отверждения. Рассчитанные значения теплового эффекта отверждения составили: образец (4%) – 108 кДж/кг; образец (6%) – 115 кДж/кг; образец (8%) – 122 кДж/кг, то есть тепловой эффект увеличивается, что свидетельствует о протекании различных типов реакций.

ИК-спектры исходной смолы и полученных образцов, отвержденных при изотермических условиях, представлены на рис. 3–6.

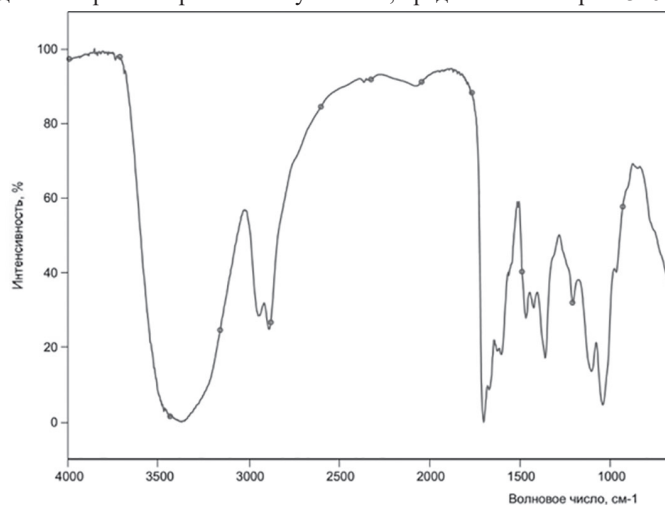


Рис. 3. ИК-спектр исходной смолы АЦФ-75.

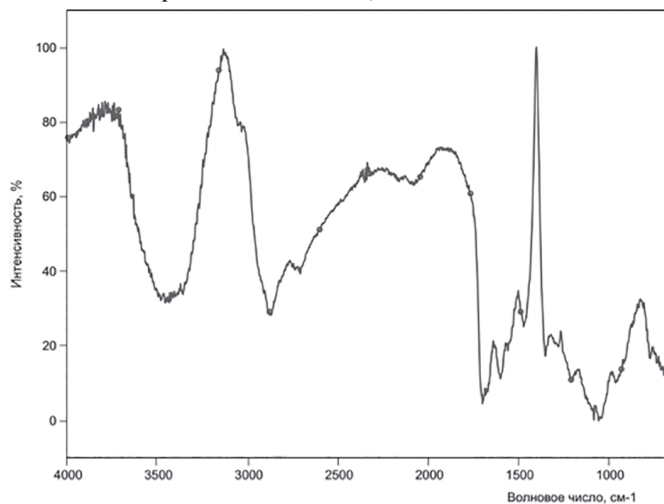


Рис. 4. ИК-спектр образца (4%).

Анализ полученных ИК-спектров отвержденных образцов показал увеличение отношения интенсивностей валентных колебаний связи C=C (1680–1640 см⁻¹) и C=C групп сопряженных диенов (1680–1580 см⁻¹) относительно валентных колебаний C=O группы (1740–1640 см⁻¹), причем это отношение возрастает с увеличением количества используемого раствора NaOH. Изменяется также и отношение интенсивностей валентных колебаний первичных (1170–1070 см⁻¹) и вторичных (1070–990 см⁻¹) спиртов относительно валентных колебаний C=O группы. Это отношение в образце (4%) увеличивается по сравнению с данным отношением для исходной смолы, но уменьшается по сравнению с образцом (6%) и еще более по сравнению с образцом (8%).

Таким образом, можно предположить, что при отверждении образцов смолы из всех возможных реакций конденсации (альдольная и кротоновая конденсации и сшивка по метилольным группам),

сшивка смолы в образце (4%) осуществляется преимущественно за счет альдольной конденсации (увеличение количества свободных гидроксильных групп), а в образцах (6%) и (8%) начинает превалировать сшивка за счет кротоновой конденсации (увеличение количества непредельных групп). Это различие также проявляется и в цвете образцов, который изменяется от желтого для образца (4%) до коричневого, образец (8%).

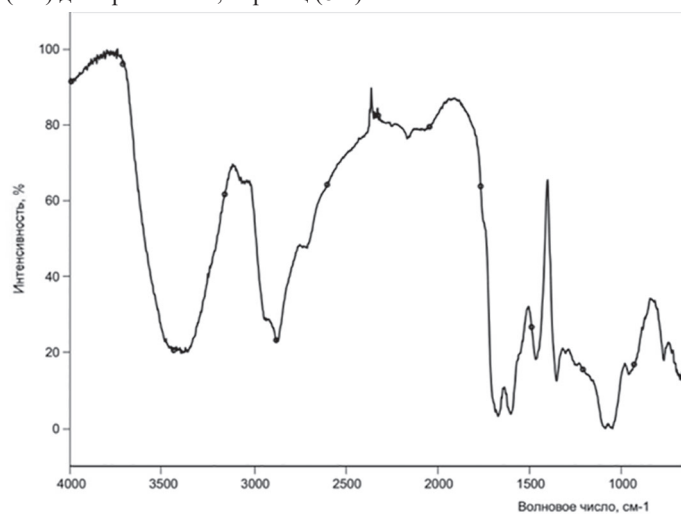


Рис. 5. ИК-спектр образца (6%).

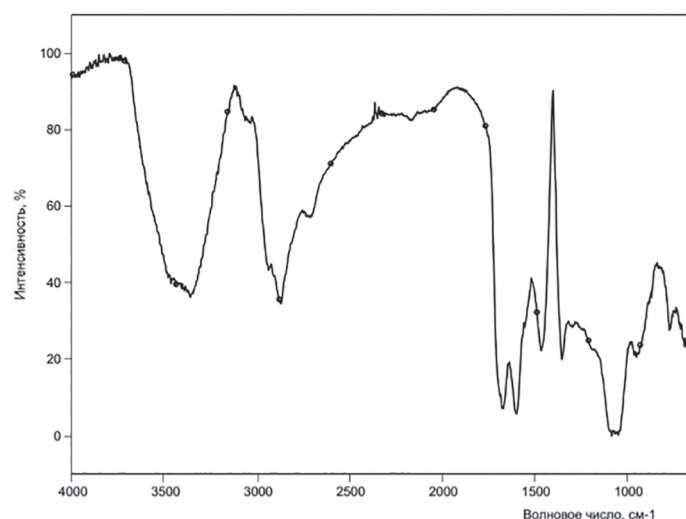


Рис. 6. ИК-спектр образца (8%).

Исследованные физико-механические свойства образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства исследованных образцов.

Характеристика	Образец		
	4%	6%	8%
Модуль упругости при изгибе, E_f , МПа	653	993	1428
Изгибающее напряжение при разрушении, σ_{fb} , МПа	13,0	15,8	16,4
Относительная деформация изгиба при максимальной нагрузке, ε_{fM} , %	1,9	1,4	1,1
Модуль упругости при сжатии, E_c , МПа	30,4	51,7	78,4
Максимальное напряжение при сжатии, σ_m , МПа	28,0	36,8	29,0
Модуль упругости при растяжении, E_t , МПа	1640	3420	–
Прочность при растяжении, σ_{pm} , МПа	4,5	10,7	–
Относительное удлинение при максимальном напряжении, ε_{pm} , %	0,24	0,31	–

Анализ полученных результатов показал, что максимальное напряжение при сжатии у всех полученных образцов выше по сравнению с данными, имеющимися в литературе. Так, в работе [14] максимальное напряжение при сжатии образца, близкого к исследованному образцу (4%), составляет 5,1 МПа, а в работе [6] – 15,4 МПа. В случае изгибающего напряжения при разрушении

литературное значение [14] составляет 2,1 МПа, а для полученного в данной работе образца – 13,0 МПа. Вероятнее всего, такое различие связано с меньшим количеством воды в отверждаемых образцах из данной работы (вода, присутствующая в смоле, плюс вода из раствора щелочи), что, исходя из кинетических закономерностей, ведет к образованию большего количества поперечных связей и, соответственно, к большей прочности образца.

Сравнение полученных результатов между собой показывает увеличение значений модуля упругости при изгибе и изгибающего напряжения при разрушении с увеличением количества щелочи, взятой для отверждения, что говорит об увеличении числа поперечных связей. Увеличение числа поперечных связей подтверждается и уменьшением относительной деформации изгиба при максимальной нагрузке с 1,9 до 1,1%, то есть остается меньше возможностей для изгиба.

В случае испытаний на сжатие наблюдается интересная картина. Модуль упругости при сжатии увеличивается с увеличением количества щелочи, а максимальное напряжение при сжатии возрастает от образца (4%) к образцу (6%), а затем уменьшается к образцу (8%). Это может быть связано со следующими обстоятельствами. В образце (4%) присутствует максимальное количество гидроксильных групп и, соответственно, водородных связей. Это дает фрагментам цепей между узлами сетки определенную подвижность, способствующую релаксации возникающих напряжений, но число поперечных сшивок ещё недостаточно для прочности. В образце (8%) имеется максимальное количество поперечных сшивок, что обуславливает снижение подвижности фрагментов цепей между узлами сетки и приводит к образованию внутренних напряжений и микродефектов в образце с высокой степенью сшивки. При приложении сжимающей нагрузки эти дефекты становятся концентраторами напряжений, вызывая преждевременное разрушение материала. В образце (6%) имеется достаточное количество поперечных связей, обеспечивающих прочность, но имеются и гидроксильные группы, образующие водородные связи, которые являются своеобразными «пружинами» и увеличивают сопротивление сжатию.

Для образца (8%) испытание на растяжение не удалось провести ввиду высокой хрупкости материала – образцы разрушались при закреплении в зажимах разрывной машины. Двукратное увеличение модуля упругости при растяжении при переходе от образца (4%) к образцу (6%) (с 1640 до 3420 МПа) является дополнительным доказательством существенного роста степени сшивки в образце.

Выводы

Механизмы протекания реакций отверждения АЦФ смолы в присутствии щелочи зависят от количества щелочи, взятой для отверждения. При небольшом количестве щелочи (4 масс.%) сшивание протекает преимущественно по типу альдольной конденсации, увеличение количества щелочи до 8 масс.% приводит к увеличению числа поперечных связей за счет реакции кротоновой конденсации. Анализ уровня физико-механических свойств полученных образцов показал, что оптимальным количеством щелочи, взятой для отверждения, является 6 масс.%, при котором отвержденная смола имеет наибольшее значение максимального напряжения при сжатии и достаточно высокое значение изгибающего напряжения при разрушении.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2026-0003).

Литература

1. Мамажонов А.У., Косимов Л.М. Особенности свойств цементных систем в присутствии минеральных наполнителей и добавки ацетон-формальдегидной смолы // International scientific journal «Grail of Science», №5, 2021. С. 102 – 108. DOI: 10.36074/grail-of-science.
2. Патент № 2369573 Российская Федерация, МПК C04B 24/24 (2006.01). Комплексная добавка к бетонной смеси: 2008104840/03: 13.02.2008: опубл.: 10.10.2009/2. Кукушкин П.В., Щербаков И.Г., Канищев С.В., Максимов Н.Н.; заявители Кукушкин П.В., Щербаков И.Г., Канищев С.В. – 5 с.: ил. – Текст: непосредственный.

3. Лещенко Д.В., Тестов С.А., Фролов Е.И., Лещенко Л.Д. Исследование свойств торкрет-смеси, модифицированной АЦФ-75 и белком // Градостроительство и архитектура. 2026. Т. 16, №2 (в печати).
4. Тестов С.А., Самойлов Е.К., Демидов Р.В., Лещенко Л.Д. Исследование свойств торкрет-бетона, модифицированного добавкой АЦФ-75 // Градостроительство и архитектура. 2025. Т. 15, №2. С. 51–57. <https://doi.org/10.17673/Vestnik.2025.02.07>.
5. Патент № 2259469 Российская Федерация, МПК Е 21 В 33/138. Полимерный тампонажный состав: 2004113431/03: 30.04.2004: опубл.: 27.08.2005 / Кадыров Р.Р., Сахапова А.А., Кузнецова О.Н., Архиреев В.П.; заявитель ОАО «Татнефть» – 5 с.: ил. – Текст непосредственный.
6. Фаттахов И.Г., Кадыров Р.Р., Маркова Р.Г. Совершенствование способа приготовления тампонажного состава на основе синтетических смол для ремонтно-изоляционных работ в скважинах // Фундаментальные исследования. 2014. №12. С. 2131–2134. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=36538> (дата обращения: 16.05.2026).
7. Стрижнев К.В., Нигматуллин Т.Э. Разработка рецептур композиций на основе синтетических смол для изоляции водопритока в нефтяные скважины // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18, №1. С. 42–48. EDN: OOUUEI.
8. Патент № 2333347 Российская Федерация, МПК Е21В 33/138 (2006.01), С09К 8/508 (2006.01), С09К 8/44 (2006.01), С09К 8/88 (2006.01). Полимерный состав: 2006144030/03: 11.12.2006: опубл.: 10.09.2008 / Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Архиреев В.П., Кузнецова О.Н., Яхина О.А., Сахапова Э.К.; заявитель ОАО «Татнефть» – 5 с.: ил. – Текст: непосредственный.
9. Савичев Г.С., Борхович С.Ю., Трубицына Н.Г. Совершенствование технологии проведения ремонтно-изоляционных работ (РИР) с помощью применения синтетических смол // Управление техносферой: электрон. журнал, 2024. Т. 7, Вып. 3. С. 386–396. DOI: 10.34828/UdSU.2024.57.99.002.
10. Патент № 2485285 Российская Федерация, МПК Е21В 33/138 (2006.01), С09К 8/467 (2006.01). Способ приготовления тампонажного состава для ремонтно-изоляционных работ: 2011154380/03: 29.12.2011: опубл.: 20.06.2013 / Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Хасанова Д.К., Жиркеев А.С., Патлай А.В., Фаттахов И.Г.; заявитель ОАО «Татнефть» – 6 с.: ил. Текст: непосредственный.
11. Meishan Pei, Yongqing Yang, Xiuzhi Zhang, Jin Zhang, Junjie Dong. Synthesis and the effects of water-soluble sulfonated acetone–formaldehyde resin on the properties of concrete // Cement and Concrete Research. 34 (2004). P. 1417–1420. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.01.012.
12. Mingsong Zhou, Xueqing Qiu, Dongjie Yang, Weixing Wang. Synthesis and evaluation of sulphonated acetone–formaldehyde resin applied as dispersant of coal–water slurry // Energy Conversion and Management 48 (2007). P. 204–209. DOI:10.1016/j.enconman.2006.04.015.
13. Wenlin Shuai, Shiwei Wang, Taotao Sun, Hongfeng Yin, Yu Zu, Gang Yao, Zhonghua Li, Zhaokun Qi and Mei Zhong. Improving the steric hindrance effect of linear sulfonated acetone–formaldehyde dispersant and its performance in coal–water slurry // RSC Adv., 2022. 12. 35508. <https://doi.org/10.1039/d2ra05802b>.
14. Сахапова А.К., Кузнецова О.Н., Архиреев В.П., Кадыров Р.Р. Отверждение ацетонформальдегидной смолы в щелочной среде // Вестник Казанского технологического университета. 2007. №6. С. 65–70.
15. UF: мочевиноформальдегидная смола [Электронный ресурс] // <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/polimery-netzsch-com/thermosets/uf-urea-formaldehyde-resin> (дата обращения: 24.04.2026).