

Синтез полимеров на основе новолаков СФ-010 и СФ-014, отвержденных диметилольным производным п-крезола

The synthesis of polymers on the basis of novolacs SF-010 and SF-014 cured by dimethylol- p-kresol

Л.Н. МАЧУЛЕНКО, С.А. ДОНЕЦКАЯ, М.И. БУЗИН
L.N. MACHULENKO, S.A. DONETSKAYA, M.I. BUZIN

Федеральное государственное бюджетное учреждение Науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow

machul@ineos.ac.ru

При отверждении новолаков СФ-010 и СФ-014 диметилольным производным п-крезола получены сшитые фенолформальдегидные полимеры. Изучены их физико-механические и термические характеристики. Найдены оптимальные условия процесса отверждения.

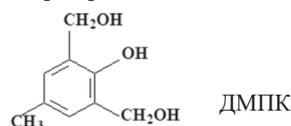
Ключевые слова: новолаки, отвердители, сшитые фенолформальдегидные полимеры, синтез, свойства

Upon curing of novolacs SF-010 and SF-014 in the presence of dimethylol-p-cresol crosslinked phenolformaldehyde polymers were obtained. Their physico-mechanical and thermal characteristics were studied. Optimal curing conditions were founded.

Keywords: novolacs, curing agents, crosslinked phenolformaldehyde polymers, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-14-15

Диметилольное производное п-крезола -3,5-ди(гидроксиметил)-4-метилфенол (ДМПК) известно как отвердитель фенольных новолаков [1–6].



Две метилольные группы в о-положениях по отношению к гидроксильной группе способны в процессе термообработки вступать в химическое взаимодействие с активными атомами водорода ароматических ядер новолаков с образованием сшитого полимера, как это показано на нижеприведенной схеме 1.

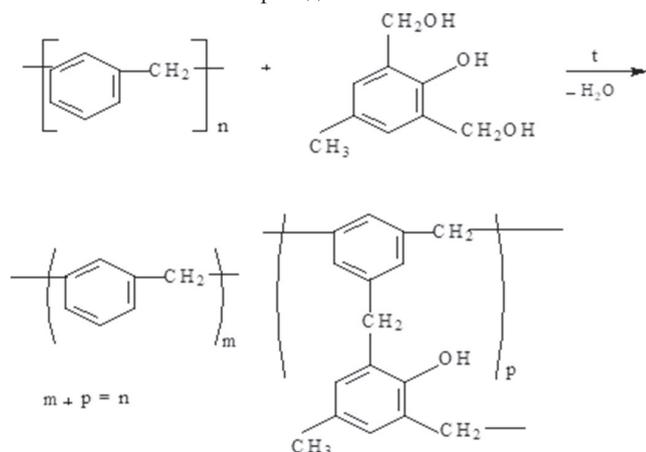


Схема 1.

При его использовании в процессе отверждения не наблюдается выделения токсичных легколетучих веществ, как это имеет место в случае традиционно применяемого в этом качестве уротропина. Сшивка в этом случае осуществляется через более гибкую поперечную цепочку, что положительно сказывается на прочностных показателях образующихся сшитых полимеров. Кроме того, процесс отверждения происходит плавно, что способствует более полной сшивке при отверждении.

Единственным существенным недостатком при использовании ДМПК является большой его расход (36% от массы новолака), а также высокая температура (160°C) процесса предварительного отверждения (подотверждения) новолака, которая близка к температуре последующего горячего прессования полученной массы (170–180°C), что создает определенные технологические сложности.

Задачей настоящих исследований является поиск оптимальных условий отверждения выпускаемых отечественной промышленностью фенолформальдегидных новолаков СФ-010 и СФ-014 с использованием ДМПК в качестве отвердителя с целью достижения более низких концентрационных и температурных режимов технологического процесса.

В качестве критериев оптимизации были взяты значения прочностных и термических показателей получаемых сшитых фенолформальдегидных полимеров. Параметры оптимизации варьировались в пределах: концентрация ДМПК – 25–36%, температура процесса подотверждения новолаков – 110–160°C.

В нижеприведенной таблице 1 представлены физико-механические показатели (разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг}$ и удельная ударная вязкость A) и показатели термостойкости (температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера T_1 и T_2), а также коксовое число полимеров, полученных при отверждении новолаков СФ-10 и СФ-014 с использованием в качестве отвердителя диметилольного производного п-крезола. В качестве показателей для сравнения взяты характеристики полимера-аналога, полученного при концентрации ДМПК 36% и температуре подотверждения 160°C, приведенных в последней строке таблицы 1.

Из данных таблицы 1 видно, что снижение температуры подотверждения со 160 до 110–140°C (сшитые полимеры 1–3) не приводит к снижению прочностных и термических показателей образующихся сшитых полимеров по сравнению с аналогом, а даже вызывает их увеличение вплоть до температуры подотверждения 110°C. Ниже этой температуры не удается получить прочные образцы сшитого полимера (полимер 4).

Аналогичное увеличение прочностных и термических характеристик сшитых полимеров имеет место при снижении концентрации ДМПК в отверждаемых композициях до 30%, и только

Таблица 1. Показатели полимеров на основе новолака СФ-010.

Сшитый полимер	Количество ДМПК, %	Температура, °С	Прочностные показатели		Содержание низкомолекулярных, %	Показатели термостойкости по данным ДТГА		
			$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²		T ₁ , °С	T ₂ , °С	Кокс, %
1	36	140	53,5	3,1	4,0	410	480	53
2	36	130	65,2	4,5	2,3	420	490	53
3	36	110	57,8	3,6	4,3	440	470	60
4	36	100	Полимер хрупкий					
5	30	160	63,6	2,4	6,3	410	480	58
6	30	130	79,0	4,2	4,9	440	500	59
7	25	160	48,3	1,5	9,3	405	490	50
Аналог	36	160	37,6	1,9	5,0	400	460	53

$\sigma_{изг}$ – разрушающее напряжение при изгибе, A – удельная ударная вязкость, T₁ и T₂ – температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера

Таблица 2. Показатели полимеров на основе новолака СФ-014.

Сшитый полимер	Количество ДГПК, %	Температура подотверждения, °С	Прочностные показатели		Содержание низкомолекулярных, %	Показатели термостойкости по данным ДТГА		
			$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²		T ₁ , °С	T ₂ , °С	Кокс, %
1	36	110	79,3	4,0	0,1	440	500	59
2	30	130	59,7	4,0	1,0	440	500	58
3	30	110	72,5	1,8	1,4	440	500	70
Аналог	36	160	59,3	3,1	1,2	420	480	55

$\sigma_{изг}$ – разрушающее напряжение при изгибе, A – удельная ударная вязкость, T₁ и T₂ – температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера.

начиная с концентрации отвердителя 25% (сшитый полимер 7) наблюдается некоторое снижение удельной ударной вязкости (1,5 кДж/м² по сравнению с 1,9 кДж/м² для аналога), коксового остатка (50% для полимера 7 по сравнению с 53% для аналога) и увеличение содержания низкомолекулярных веществ (9,3% для полимера 7 по сравнению с 5,0% для аналога), что свидетельствует о снижении полноты сшивки полимера.

Одновременное снижение температуры подотверждения до 130°С и концентрации ДМПК до 30% (полимер 6) приводит к заметному увеличению прочностных и термических показателей. Так, если для аналога разрушающее напряжение при изгибе и удельная ударная вязкость равны соответственно 37,6 МПа и 1,9 кДж/м², значения 10% и 20% потерь массы составляют 400 и 460°С, а коксовый остаток равен 53%, то для сшитого полимера 6 они равны соответственно 79,0 МПа, 4,2 кДж/м², 440 и 500°С и 59%.

Таким образом, оптимальными условиями процесса подотверждения новолака СФ-010 с использованием ДМПК в качестве отвердителя являются: концентрация ДМПК – 30% от количества новолака, температура процесса подотверждения – 130°С.

Аналогичное повышение прочностных и термических характеристик при указанных условиях наблюдается для полимеров, полученных при отверждении новолака марки СФ-014 (таблица 2, полимер 2).

Как видно из данных таблицы 2, при получении сшитых полимеров на основе новолака СФ-014 при концентрации ДМПК 30% допустимо снижение температуры подотверждения даже до 110°С. Так, полимер 3, полученный при этих условиях, лишь незначительно уступает аналогу по показателю удельной ударной вязкости и содержанию низкомолекулярных веществ, однако данный полимер значительно превосходит аналог по показателю разрушающего напряжения при изгибе (79,5 МПа по сравнению с 59,3 МПа для аналога) и коксовому остатку (70% по сравнению с 55% для аналога).

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены оптимальные условия отверждения новолачей СФ-010 и СФ-014 в присутствии ДМПК в качестве отвердителя и показана возможность снижения концентрации отвердителя с 36 до 30% и температуры подотверждения новолачей с 160 до 130–110°С без снижения прочностных и термических характеристик полученных сшитых полимеров. Более того, данные показатели заметно возрастают в сравнении с показателями полимеров-аналогов, полученных при концентрации ДМПК 36% и температуре подотверждения новолачей 160°С, что обеспечивает экономию материальных и энергетических ресурсов.

Полученные результаты могут быть использованы при создании эффективных термостойких композиционных материалов для различных отраслей народного хозяйства.

Экспериментальная часть

В качестве исходных олигомеров при получении сшитых полимеров использованы фенолформальдегидные новолачей СФ-010

и СФ-014 производства ООО «Метедина» (г. Орехово-Зуево, Московской обл.) с температурой размягчения 100–102°С.

Диметиловое производное п-крезола – 3,5-ди(гидроксиметил)-4-метилфенол (ДМПК) – получено по методике [7]. T_{пл} 128–129°С (по литературным данным [7] 129–130°С)

Данные элементного и функционального анализа, найдено/вычислено, %: С – 64,0/64,3; Н – 7,0/7,1, СН₂ОН-группы – 30,8/30,4, ОН-группы – 37,2/36,9.

Ниже приведена методика получения одного из сшитых полимеров.

Получение сшитого полимера 1 на основе новолачей СФ-010. Расплавляют 6,5 г новолачей СФ-010 при температуре 140°С, в полученный расплав добавляют 2,3 г п-ДГК (36% от количества новолачей) и нагревают при постоянном перемешивании в течение 4 мин. Реакционную массу охлаждают, измельчают в ступке, и из образовавшегося порошка методом горячего прессования при температуре 180°С получают отпрессованные образцы сшитого полимера 1, для которого определяют прочностные показатели (удельную ударную вязкость и разрушающее напряжение при изгибе) и термические характеристики по данным ДТГА (температуры 10 и 20% потерь массы образца полимера и количество коксового остатка).

Аналогичным образом на основе новолачей марок СФ-010 и СФ-014 при варьировании концентраций ДМПК 25–36% и температур подотверждения 110–130°С получены сшитые полимеры, прочностные и термические показатели которых приведены в таблицах 1 и 2.

Физико-механические характеристики стандартных образцов отвержденных полимеров измеряли на приборе «Динстат» по стандартным методикам. Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции в аппарате Сокслетта в течение 2 ч.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе DERIVATOGRAPH-C, MOM, Венгрия при скорости нагревания 5°С/мин на воздухе на образцах массой ~20 мг.

Литература

1. Сергеев В.А. и др., Высокомолек. соед. Сер.Б, 1995, Т. 37, № 6, С.1043.
2. Шитиков В.К. и др. Высокомолек. соед. Сер.Б, 2004, Т. 46, № 11, С. 1970.
3. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Пат РФ 2442797, опубл. 20.02.2012.
4. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2013, № 9, С.18–21.
5. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2569310, опубл. 20.11.2015 (Бюл. № 32).
6. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Потопаева А.А., Салазкин С.Н., Клеменкова З.С., Бузин М.И. Пласт. массы, 2016, № 3-4, С.28–31.
7. Ulmann F., Britner K., Ber. 1909, № 42, S. 2540.