УДК 678

Фенолформальдегидные сополимеры, содержащие кардовые группировки
Phenolformaldehyde copolymers containing card groups

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 Российской академии наук, Российская Федерация
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS)
machul@ineos.ac.ru

В обзоре обобщены и проанализированы результаты исследований за последние 15 лет в области фенолформальдегидных соолигомеров, содержащих кардовые группировки, и сшитых сополимеров на их основе. Представлены данные о влиянии природы отверждаемого соолигомера и количества кардовой группировки в нем на свойства сополимеров. Выявленные закономерности позволяют создавать сополимеры с определенными свойствами, которые могут быть использованы в качестве эффективных полимерных связующих при создании термостойких полимерных композитов и электроактивных пленочных материалов для электроники и радиотехники.

Ключевые слова: фенолформальдегидные соолигомеры, резолы, новолаки, синтез, свойства

In this review the results of studies over the past 15 years of phenol-formaldehyde cooligomers containing card groups and cross-linked copolymers based on them are compiled and analyzed. The data on the influence of the nature of the curable cooligomer and the amount of card groups in it on the properties of copolymers (strength, thermal and electrophysical characteristics) are presented. The regularities revealed allow to create copolymers with specified properties which can be used as effective polymeric binders to create heat-resistant polymeric composites and electroactive film materials for electronics and radio engineering.

Keywords: phenolformaldehyde coolygomers, resols, novolacs, crosslinked copolymers, synthesis, properties

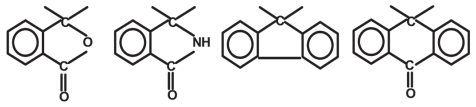
DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-10-16

Несмотря на то, что история создания и промышленного использования фенолформальдегидных полимеров насчитывает уже более века, интерес к ним не ослабевает. Это обусловлено тем, что наряду с давно известными ценными свойствами (термостойкостью, склонностью к коксообразованию при пиролизе, огнестойкостью, доступностью и приемлемой стоимостью сырья) новое поколение фенолформальдегидных олигомеров обладает высокой реакционной способностью, низким содержанием исходных мономеров (фенола и формальдегида) и, вследствие этого, пониженной токсичностью. При этом они выпускаются в более удобной (гранулированной) форме. Получаемые на их основе сшитые полимеры имеют повышенную термостойкость, пониженную горючесть, тепло- и дымовыделение, повышенную механическую прочность. Благодаря этому они по-прежнему представляют интерес в качестве полимерных связующих при создании новых термостойких, теплозащитных и пожаробезопасных композиционных материалов с высокими качественными показателями для различных отраслей народного хозяйства [1–5].

Наряду с этим у фенолформальдегидных сополимеров нового поколения обнаружен также ряд новых ценных свойств, таких как:
- свойства pH-сенсоров, которые обнаружены у соолигомеров на основе о-крезолфталеина (или фенолфталеина), а также смесей фенола и фенолфталеина (или флуоресцеина). В отличие от традиционных pH-индикаторов они более стабильны, могут быть легко регенерированы и повторно использованы [6, 7];
- стойкость к воздействию радиации, что обусловило их использование для изготовления деталей оборудования ядерных реакторов и ускорителей элементарных частиц, а также различных элементов космических кораблей [4];
- фоточувствительные свойства, которые нашли применение при изготовлении светочувствительных покрытий для микроэлектроники, а также типографских форм для рельефной печати [4];
- способность проявлять эффект обратимого электронного переключения при внешних воздействиях, что открывает возможность их использования при создании полимерных пленочных композиционных материалов для электроники и радиотехники [8–10].

В настоящем обзоре обобщены результаты исследований за последние 15 лет в области фенолформальдегидных сополимеров, содержащих кардовые группировки, которые представляют интерес в качестве эффективных полимерных связующих при создании термостойких теплозащитных полимерных композитов и электроактивных пленочных материалов.

Необходимо, прежде всего, дать пояснение относительно термина «кардовые группировки». Это боковые объемистые группировки, циклически связанные с основной цепью олигомера или полимера, такие как фталидные, фталимидиновые, флуореновые, антроновые и ряд других [11].



Интерес к этому типу фенолформальдегидных сополимеров обусловлен прежде всего тем, что в силу своих структурных особенностей они способны обладать повышенными термическими характеристиками (термостойкостью, теплостойкостью, огнестойкостью) благодаря способности кардовых циклов при пиролизе образовывать структуры, склонные к повышенному коксообразованию [12]. Важно отметить, что в ряду фенолформальдегидных реактопластов, содержащих циклические (кардовые) группировки, термостойкость зависит не только от природы кардовой группировки, но и от плотности сетки, концентрации кардовых структур, природы связей между ними и в узлах сетки, природы заместителей в фенольных фрагментах [13].

Как показано в работе [12], термостойкость, которая является важным эксплуатационным показателем фенолформальдегидных сополимеров, определяет химическую устойчивость полимера при высоких температурах в вакууме или атмосфере инертного газа (азот, гелий, аргон), а также в атмосфере воздуха. В последнем случае правильнее говорить о термоокислительной стойкости полимера.

Исходя из этого, термостойкость характеризуется температурой, при которой начинается термическая или термоокислительная

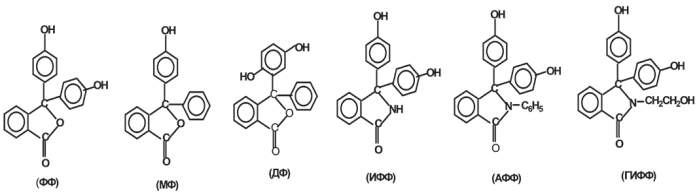
деструкция полимера, что сопровождается выделением летучих продуктов и, как следствие, потерей массы исследуемого образца, то есть термостойкость характеризуется температурой, при которой наблюдается уменьшение массы образца полимера, и оценивается методом ДТГА по температурам T_{10} и T_{20}, при которых потери массы составляют 10 и 20% соответственно.

Другим показателем, который может служить одним из критериев термостойкости, является коксовое число, которое характеризуется массой углеродистого остатка при 900°С и определяется методом ДТГА в инертном газе или вакууме.

Первым представителем рассматриваемого типа полимеров является сополимер на основе фенолформальдегидного резола, содержащего фенол и фталидсодержащий бисфенол (фенолфталеин) при их весовом соотношении 60:40. Большой вклад в развитие этого направления внесли работы д.х.н., проф. В.А. Сергеева и к.х.н. В.К. Шитикова, в результате которых создан сополимер, обладающий высокой термостойкостью (T_{10} и T_{20} равны 440 и 490°С, коксовое число составляет 58,0%), а также достаточно высокими для данного класса сополимеров прочностными характеристиками (разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг.}$ и удельная ударная вязкость А равны 36,6 МПа и 1,2 кДж/м^2 соответственно) [14–18]. На его основе создан стеклопластик с высокими теплозащитными свойствами и огнестойкостью.

Следует отметить, что вышеназванный и применяемый далее термин «фенолформальдегидный соолигомер» является условным, поскольку на стадии конденсации смеси фенолов с формальдегидом образующийся конечный продукт при длине цепи менее 10 звеньев и особенно при малом содержании одного из исходных фенолов (1–3% мол.) не может быть строго назван соолигомером и в действительности представляет собой сложную смесь гомо- и соолигомеров в различных сочетаниях. Точным является только термин сополимер, применяемый к сшитым системам, так как они представляют собой единую сетчатую структуру, в которой исходные мономеры химически связаны между собой.

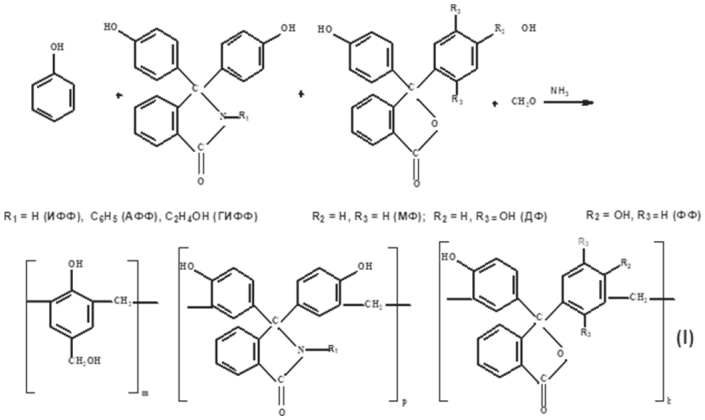
Дальнейшее развитие данного направления привело к созданию серии соолигомеров резольного типа, содержащих в своем составе фталидные и/или фталимидиновые группы, с использованием в качестве исходных мономеров различных фталид- и фталимидинсодержащих бисфенолов, моно и дифенолов, таких как фенолфталеин – 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталид (ФФ), фталидсодержащий монофенол – 3-фенил-3-(4'-гидроксифенил)фталид (МФ), фталидсодержащий дифенол – 3-фенил-3-(2',5'-дигидроксифенил)фталид (ДФ), имид фенолфталеина – 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ИФФ), анилид фенолфталеина – 2-фенил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидин (АФФ), 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ГИФФ), которые отличаются по своему строению и, соответственно, реакционной способности.



Как известно, процесс образования фенолформальдегидных резолов проходит через стадию образования фенолоспиртов (метилольных производных фенолов), при этом процентное содержание реакционноспособных гидроксиметильных (метилольных) $HOCH_2$- групп варьируется в широком диапазоне. При температуре выше 70°С они могут взаимодействовать друг с другом с образованием диметиленэфирных и метиленовых мостиков и возникновением полимерных цепей пространственной сетчатой структуры [4, 5, 12].

Фенолформальдегидные резолы получают, как правило, в водном растворе при взаимодействии фенола с небольшим избытком формальдегида (на 1 моль фенола 1,2 моль формальдегида) в присутствии щелочного катализатора [4, 5]. Однако выбранные фталид- и фталимидинсодержащие мономеры не растворимы в воде. В этом случае резолы получают в органическом растворителе [15]. Тем не менее, ввиду того, что названные мономеры растворимы в водном растворе фенола, синтез соолигомеров на основе смесей фенола и фталид- или фталимидинсодержащих моно- и бисфенолов удается осуществить в водном растворе, при этом количество фталид- или фталимидинсодержащей добавки может достигать 40–50%. При более высоком ее содержании в исходных смесях синтез приходится вести в органическом растворителе, как правило в диоксане или *н*-пропаноле.

Ниже приведена обобщенная схема синтеза соолигомеров резольного типа на основе двойных и тройных смесей, включающих перечисленные фталид- и фталимидинсодержащие мономеры общей формулы (I).



к = 0 – фталимидинсодержащие соолигомерные резолы на основе двойных смесей фенолов;

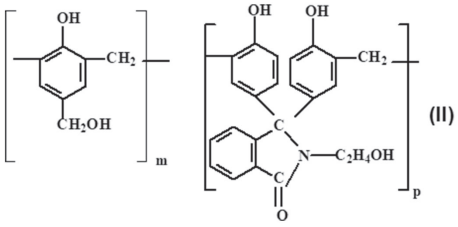
р = 0 – фталидсодержащие соолигомерные резолы на основе двойных смесей фенолов.

На основе резолов путем их термического отверждения получено большое число различных сшитых структур, описанных в [19–26], свойства которых представлены в таблице 1. Для сравнения в последней строке таблицы приведены данные для отвержденного фенольного резола, не содержащего кардовых группировок.

Как видно из представленных данных, введение кардовых группировок в состав сополимеров в большинстве случаев приводит к повышению их прочностных и термических характеристик, которые зависят как от строения мономера, так и от его количества в исходных двойных и тройных смесях фенолов.

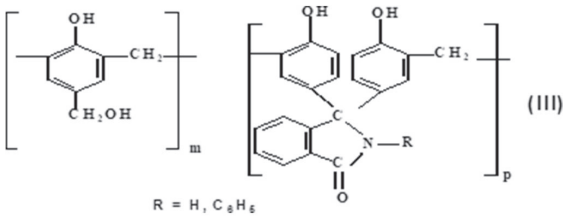
Эта зависимость более четко проявляется в случае резолов на основе двойных смесей фенолов [19–23].

Так, среди представленных в таблице отвержденных резолов этого типа максимально высокие прочностные показатели имеют сополимеры на основе ГИФФ формулы (II) за счет наличия в их структуре реакционноспособной гидроксиэтильной группы при азоте фталимидинового цикла, которая, наряду с гидроксиметильной группой, может принимать участие в процессе отверждения.



Значения $\sigma_{изг.}$ и А для них равны 76,2 МПа и 3,0 кДж/м^2 соответственно в сравнении с отвержденным фенольным резолом, для которого они составляют всего лишь 25,1 МПа и 1,7 кДж/м^2) [22].

Что касается термических характеристик, то их максимальное значение наблюдается для сополимеров на основе смеси фенола и ИФФ (или АФФ) общей формулы (III)



Значения T_{10} и T_{20} для них достигают 450 и 540°С, а коксовое число (масса коксового остатка при пиролизе) равно 60%.

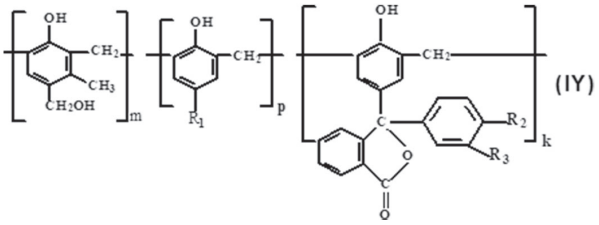
Таблица 1. Прочностные и термические показатели отвержденных резолов.

№	Содержание мономеров в исходных смесях, %							Физико-механические показатели		Низкомолекулярные, %	Термостойкость		
	ФФ	м-крезол	МФ	ДФ	ИФФ	АФФ	ГИФФ	$\sigma^*_{изг.}$, МПа	А*, кДж/м^2		T_{10}, °С	T_{20}, °С	Кокс, %
1	40	–	–	–	–	–	–	36,3	1,2	1,8	440	490	58,0
2	40**	–	–	–	–	–	–	34,7	1,7	1,7	450	510	63,0
3	40	5	–	–	–	–	–	19,7	0,7	2,0	–	–	–
4	40	10	–	–	–	–	–	23,9	0,7	9,0	–	–	–
5	40	30	–	–	–	–	–	43,0	1,5	2,2	–	–	–
6	–	–	10	–	–	–	–	49,0	1,6	3,2	400	460	56,6
7	–	–	20	–	–	–	–	47,0	1,7	2,6	370	430	53,0
8	–	–	30	–	–	–	–	41,7	1,9	1,8	450	520	56,7
9	–	–	40	–	–	–	–	41,7	1,6	1,2	400	460	55,0
10	–	10	40	–	–	–	–	42,0	0,4	1,5	–	–	–
11	–	–	–	5	–	–	–	31,5	1,3	1,0	400	430	55,5
12	–	–	–	10	–	–	–	39,0	0,6	2,1	400	480	54,5
13	–	–	–	20	–	–	–	35,8	1,5	0,7	–	–	–
14	–	–	–	30	–	–	–	41,0	1,0	1,9	–		
15	–	–	–	40	–	–	–	29,2	1,1	7,9	–		
16	–	–	–	–	40	–	–	37,3	2,0	2,2	450	540	60,0
17	–	–	–	–	40*	–	–	39,0	1,25	0,1	450	540	66,0
18	–	–	–	–	–	40	–	26,0	1,0	10,1	400	480	60,0
19	–	–	–	–	–	40*	–	22,0	0,5	5,3	430	510	63,0
20	–	–	–	–	–	–	5	64,9	2,7	0,5	380	450	–
21	–	–	–	–	–	–	10	76,2	3,0	0,5	380	475	–
22	–	–	–	–		–	20	48,5	1,4	0,2	–	–	–
23							40	23,1	1,1	0,1	350	440	60,0
24	20	–	–	–	20	–	–	32,1	1,2	9,2	400	480	–
25	20	–	–	–	–	20	–	19,2	0,6	1,2	400	480	–
26	2,5	–	–	–	–	–	2,5	66,7	2,7	0,1	–	–	–
27	5	–	–	–	–	–	5	21,7	0,7	1,0	400	460	–
	Отвержденный фенольный резол							25,1	1,7	2,0	–	–	–

* $\sigma_{изг.}$ и А – разрушающее напряжение при изгибе и удельная ударная вязкость. ** Композиты, содержащие в качестве модифицирующей добавки Zn-олигосоль *м*-карборандикарбоновой кислоты (10% от количества новолака).

Введение в их состав олигосоли м-карборандикарбоновой кислоты приводит к значительному повышению термостойкости (коксовый остаток повышается до 63–66% по сравнению с немодифицированными образцами) [26].

Из числа приведенных в таблице резолов следует отметить также резолы на основе фенола, м-крезола и ФФ (или МФ) общей формулы (IY), описанные в [25].



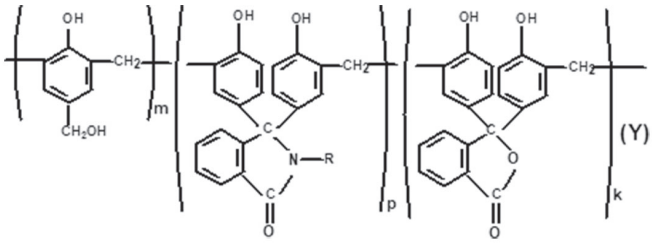
$R_1 = CH_3$; CH_2OH; R_2 = H; OH; R_3 = H; CH_2OH,

которые отличаются повышенной скоростью отверждения в сравнении с известными резолами (продолжительность их отверждения при 180°С не превышает 1 мин 30 сек; для других резолов она составляет порядка 3 мин), что может играть важную роль при создании быстроотверждаемых электроактивных пленок и клеевых композиций.

На основании анализа результатов исследований, описанных в [19–26], можно сделать вывод, что фталид- или фталимидинсодержащие соолигомеры резольного типа на основе двойных смесей за счет наличия кардовых группировок обладают повышенной скоростью отверждения, а полученные на их основе сшитые сополимеры имеют, как правило, повышенные (в сравнении с отвержденным фенольным резолом) прочностные и термические показатели в зависимости от природы фталидной или фталимидиновой добавки и ее количества.

При использовании тройных смесей, содержащих одновременно как фталидную, так и фталимидиновую добавки, удается в ряде случаев достичь повышенных показателей за счет взаимного влияния добавок (так называемого синергетического эффекта) [23, 24].

Это в полной мере относится к резолам на основе смесей фенола, ФФ и одного из фталимидинсодержащих бисфенолов (ИФФ, АФФ, ГИФФ общей формулы (Y) [24].

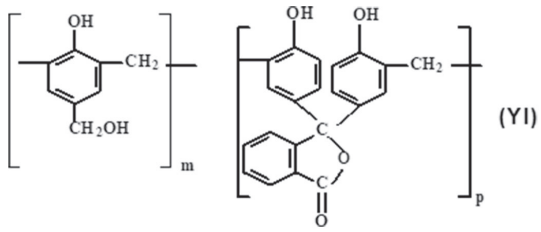


R = H; C_6H_5, CH_2CH_2OH

Сшитые сополимеры на их основе, как правило, имеют повышенные показатели в сравнении с таковыми для сополимеров на основе двойных смесей.

Так, например, сополимеры на основе тройных смесей фенола, ФФ и ГИФФ, обладают настолько высокой реакционной способностью и, соответственно, скоростью отверждения, что появляется возможность значительного снижения температуры, при которой осуществляется процесс предварительного отверждения (со 160 до 130°С), при этом образуются сополимеры с высокой термостойкостью (коксовый остаток составляет 60%) и повышенными прочностными характеристиками ($\sigma_{изг.}$ и А достигают значений 66,7 МПа и 2,7 кДж/м^2) [24].

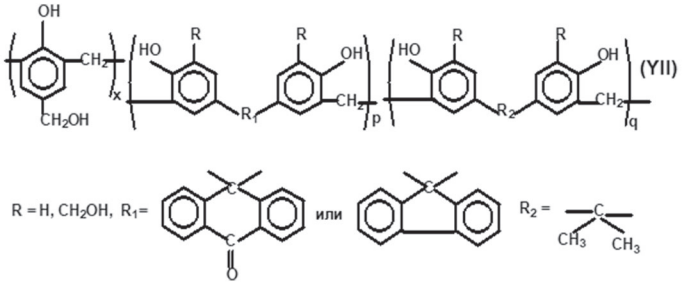
В последние годы у сополимеров на основе резолов, содержащих кардовые группировки, обнаружено новое интересное свойство – обратимый эффект электронного переключения при внешних воздействиях (механического, магнитного, светового, термического и др.) [8–10]. Благодаря этому они представляют большой интерес для электроники при создании пленочных полимерных материалов для преобразователей внешнего воздействия физических полей в электрический сигнал. Показателем их эффективности является максимальная толщина пленочного полимерного материала (T_{max}), выше которой эффект не наблюдается.



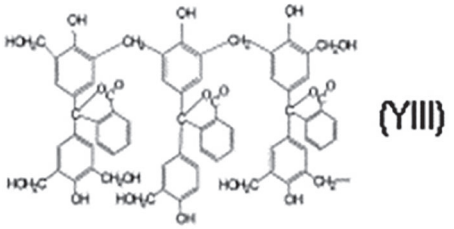
Согласно патенту РФ [8] таким эффектом обладают отвержденные резолы на основе фенола и фенолфталеина формулы (YI), при этом особенно высокий эффект имеет место при соотношении фенолфталеина и фенола 40:60. Необходимо отметить, что в этом случае сополимеры на основе фенолфталеинсодержащих резолов по показателю T_{max} = 14 мкм превосходят указанные в патенте фталидсодержащие полиариленэфиркетоны, полиариленэфирсульфоны, полиимиды.

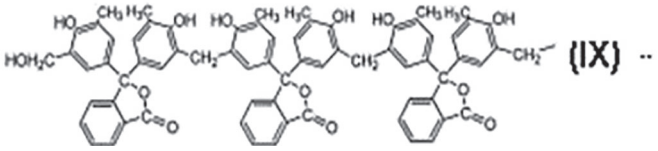
По мере уменьшения количества фенолфталеина эти показатели снижаются, однако находятся на достаточно высоком уровне вплоть до концентрации фенолфталеина 5%, и даже при его количестве 2% эффект сохраняется, как это отмечено в работе [9].

Запатентован также электроактивный полимер на основе фенолформальдегидных соолигомеров резольного типа, содержащих фрагменты диарилфлуорена или диарилантрона общей формулы (YI) [10].

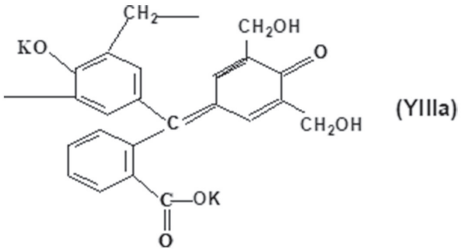


Максимальная толщина пленки, при которой наблюдается эффект электронного переключения, для некоторых образцов сополимеров достигает значения 27 мкм.





В последние годы появились публикации о возможности использования фенолформальдегидных соолигомеров резольного типа, содержащих кардовые группировки (фенолфталеиновые, о-крезолфталеиновые, флуоресцеиновые), в качестве pH-сенсоров и pH-индикаторов [6, 7]. Так, резолы, полученные при взаимодействии фенолфталеина или о-крезолфталеина с формальдегидом (структуры YIII и IX соответственно в сильнощелочной среде, pH от 9 до 14), являются pH-сенсорами за счет их способности в этих условиях образовывать окрашенные соли хиноидного строения типа (YIIIa).



Все это позволяет отнести сополимеры на основе резолов, содержащих кардовые группы, к числу перспективных для использования не только в качестве высокореакционноспособных связующих для создания термостойких композиционных материалов для различных отраслей народного хозяйства, но также в качестве электроактивных составляющих при изготовлении пленочных полимерных материалов для электроники и радиотехники, а также pH-сенсоров.

Однако при всех указанных достоинствах фенолформальдегидные соолигомеры резольного типа имеют один существенный недостаток – пониженную стабильность в процессе хранения и транспортировки, поскольку содержащиеся в них метилольные (гидроксиметильные) $HOCH_2$-группы все-таки обладают определенной реакционной способностью даже при комнатной температуре. При их длительном хранении наблюдается постепенное изменение таких важных технологических характеристик как растворимость и вязкость раствора, содержание реакционноспособных метилольных групп, молекулярная масса, температура размягчения, вязкость расплава, продолжительность отверждения, что осложняет технологический процесс переработки и ограничивает их применение.

С точки зрения повышенной стабильности наиболее перспективными и получившими широкое развитие в последние годы являются фенолформальдегидные соолигомеры новолачного типа, содержащие кардовые группировки. Ввиду отсутствия в структуре реакционноспособных гидроксиметильных групп они не изменяют свои технологические свойства и поэтому стабильны при длительном хранении.

По этой причине в последние 10 лет получили широкое развитие исследования в области фенолформальдегидных соолигомеров новолачного типа, содержащих фталидные и (или) фталимидиновые группировки [27–39].

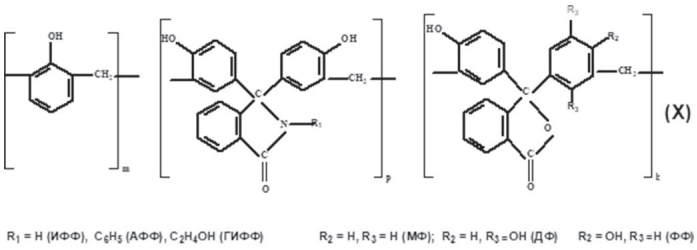
Обычно фенольные новолаки получают в водном растворе в кислой среде при соотношении фенола и формальдегида 0,8–0,9 и температуре 90–100°C [4, 5].

Сложность получения новолаков, содержащих кардовые группировки, обусловлена прежде всего тем, что используемые мономеры не растворимы в воде в кислой среде, поэтому осуществить синтез гомоноволаков в традиционно применяемых условиях не представляется возможным, как это описано при попытке получения растворимых фенолфталеин-, о-крезолфталеин- и флуоресцеинформальдегидных гомоолигомерных pH-индикаторов новолачного типа [6, 7]. Удалось получить только соолигомеры резольного типа, осуществляя процесс в сильно щелочной среде. В работе [27] показано, что гомоноволаки фенолфталеина можно получить только в органическом растворителе, а в водной среде возможно осуществить процесс только в случае синтеза соолигомерных новолаков, содержащих не более 40% фенолфталеина.

Вторая сложность обусловлена опасностью преждевременной сшивки в процессе синтеза, связанной с высокой реакционной способностью используемых мономеров в реакциях с формальдегидом в кислой среде. Попытки реализовать процесс их получения с использованием традиционных условий нередко сопровождались преждевременным образованием сшитого нерастворимого неплавкого продукта.

Дальнейшие исследования по совершенствованию способа получения соолигомеров новолачного типа, содержащих кардовые группировки, проведенные в ИНЭОС РАН, привели к успешному осуществлению процесса их получения. Было найдено, что скорость реакции в кислой среде в большой степени зависит не только от природы исходного мономера, но в значительной степени – от используемого количества формальдегида, а также температуры проведения реакции. Для предотвращения возможной сшивки при осуществлении процесса получения новолаков оптимальными являются следующие условия: содержание мономеров в исходных смесях от 2 до 40 вес.%, используемое количество формальдегида – 0,7 моль на 1 моль смеси фенолов, температура процесса 70–90°C, реакционная среда – кислая. В качестве кислотных катализаторов могут быть использованы соляная, фосфорная или щавелевая кислоты. В результате получена серия новых фталид- и (или) фталимидинсодержащиех новолаков, которые включают кардовые

добавки в широком интервале концентраций (от 5 до 40 масс.%.), общей формулы (X) [27–39].



Полученные на основе новолаков сшитые сополимеры, как правило, отличаются более высокими термическими и прочностными показателями по сравнению с отвержденным фенольным новолаком (см. таблицу 2).

Как видно из представленных в таблице данных, прочностные и термические характеристики сополимеров зависят как от природы исходных мономеров, так и от их количества в исходных смесях. Как правило, более высокие прочностные показатели имеют сополимеры, содержащие 5–10% кардовой добавки, соответственно, более низкие показатели – при их содержании 40%. Пониженные показатели можно объяснить, вероятнее всего, более низкой степенью сшивки сополимеров (содержание растворимых низкомолекулярных веществ повышается по мере повышения количества кардового мономера)

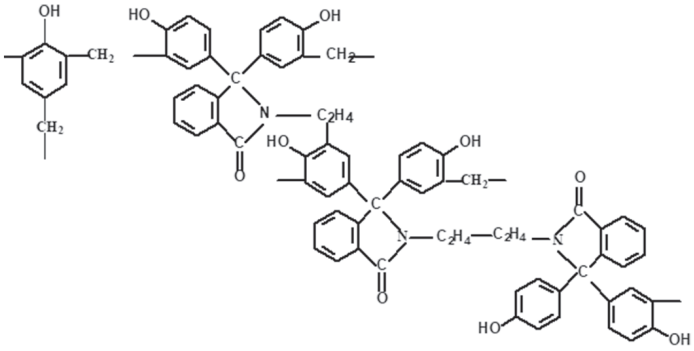
Влияние природы исходных мономеров более наглядно можно наблюдать на серии новолаков на основе двойных смесей, содержащих фенол и одну из фталид- или фталимидинсодержащих добавок (ФФ, МФ, ИФФ, АФФ и ГИФФ [27–30, 33–38]. Прочностные характеристики сополимеров возрастают в зависимости от природы используемых мономеров в следующей последовательности: ФФ < МФ < АФФ < ИФФ < ГИФФ.

Из числа сополимеров, приведенных в таблице 2, следует выделить сополимеры на основе ГИФФ, которые имеют максимальные физико-механические показатели и достаточно высокие термические характеристики [29, 37], что обусловлено, как это было отмечено ранее при описании резолов, наличием при атоме азота фталимидинового цикла реакционноспособной гидроксиэтильной группы, которая оказывает влияние на свойства соолигомеров в процессе их синтеза и особенно при их термическом отверждении.

Таблица 2. Прочностные и термические характеристики сополимеров, содержащих кардовые группировки (отвердитель – уротропин).

№	Содержание мономеров в исходных смесях, %					Физико-механические показатели		Содержание низкомолекулярных веществ, %	Термостойкость		
	ФФ	МФ	ИФФ	АФФ	ГИФФ	$\sigma_{изг}$, МПа	А, кДж/м^2		T_{10}, °С	T_{20}, °С	Кокс, %
1	5,0	–	–	–	–	32,5	1,3	3,2	440	470	56
2	40,0	–	–	–	–	30,3	1,1	13,2	340	440	58
3	–	5,0	–	–	–	37,8	1,6	2,6	410	470	61
4	–	10,0	–	–	–	65,8	2,1	2,7	460	520	–
5	–	20,0	–	–	–	64,2	2,6	5,7	360	450	59
6	–	40,0	–	–	–	37,8	1,6	7,5	390	475	61
7	–	–	5,0	–	–	50,0	1,8	1,1	400	450	–
8	–	–	10,0	–	–	61,3	3,3	1,5	400	450	64
9	–	–	20,0	–	–	44,4	2,8	1,2	–	–	–
10	–	–	40,0	–	–	24,3	1,0	2,8	–	–	–
11	–	–	–	5,0	–	59,2	2,0	0,1	425	520	64
12	–	–	–	10,0	–	60,0	2,2	0,2	425	490	–
13	–	–	–	20,0	–	51,6	1,9	2,7	–	–	–
14	–	–	–	30,0	–	28,1	1,5	0,2	425	490	
15	–	–	–	–	5,0	69,0	3,4	0,1	400	460	58
16	–	–	–	–	10,0	61,3	1,8	0,1	–	–	–
17	–	–	–	–	20,0	61,0	2,4	0,1	415	485	
18	–	–	–	–	30,0	32,2	1,3	0,5	–	–	–
19	–	–	–	–	40,0	27,1	1,1	2,8	360	445	
20	1,5	–	1,5	–	–	81,6	4,9	0,1	470	520	66
21	2,5	–	2,5	–	–	72,6	3,3	0,1	455	500	60
22	5,0	–	5,0	–	–	50,9	1,5	3,5	–	–	–
23	10,0	–	10,0	–	–	48,9	1,6	14,3	–	–	–
24	20,0	–	20,0	–	–	39,8	1,6	14,0	400	520	65
25	1,5	–	–	1,5	–	55,5	2,7	0,1	–	–	–
26	2,5	–	–	2,5	–	63,8	2,6	0,1	455	505	56
27	5,0	–	–	5,0	–	69,4	2,8	0,1	-	-	-
28	10,0	–	–	10,0	–	55,0	1,7	0,7	450	500	60
29	20,0	–	–	20,0	–	33,2	1,6	8,1	–	–	–
30	–	2,5	2,5	–	–	57,0	3,0	1,1	460	515	62
31	–	5,0	5,0	–	–	57,1	2,8	6,5	–	–	–
32	–	10,0	10,0	–	–	34,7	1,5	9,5	440	515	53
33	–	20,0	20,0	–	–	14,0	1,2,	40,3			
34	–	1,5	–	1,5	–	44,6	1,5	1,5	440	515	53
35	–	2,5	–	2,5	–	68,0	3,6	2,2	500	540	60
36	–	5,0	–	5,0	–	38,4	2,6	6,5	–	–	–
37	–	10,0	–	10,0	–	36,1	1,8	2,1	–	–	–
38	–	20,0	–	20,0	–	35,7	1,5	4,2	420	450	62
39	2,5	–	–	–	2,5	27,0	0,6	13,9	–	–	–
40	5,0	–	–	–	5,0	36,0	1,0	18,7	460	530	67,1
41	10,0	–	–	–	10,0	44,5	2,4	0,1	–	–	–
42	20,0	–	–	–	20,0	67,0	2,7	0,3	350	480	58,1

При их отверждении наряду с взаимодействием с отвердителем одновременно протекают процессы химических превращений с участием гидроксиэтильных групп, что оказывает влияние как на ход процесса отверждения (высокая скорость), так и на прочностные и термические свойства образующихся сшитых сополимеров, структура которых имеет вид:

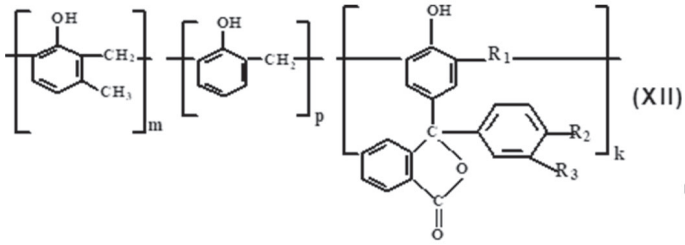


(XI)

Таблица 3. Физико-механические показатели отвержденных новолаков на основе двойных смесей фенола и фталид- или фталимидинсодержащей добавки (содержание мономера в исходной смеси 5%, отвердитель – уротропин в количестве 10% от массы новолака).

№ сополимера из табл. 1	Мономер	Физико-механические показатели		Термостойкость		
		$\sigma_{изг.}$, МПа	А, кДж/м^2	T_{10}, °С	T_{20}, °С	Коксовый остаток, %
1	ФФ	32,5	1,3	440	480	56
3	МФ	37,8	1,6	410	470	61
8	ИФФ	61,3	3,3	400	450	64
11	АФФ	59,2	2,0	425	490	64
15	ГИФФ	69,0	3,4	470	505	58
Фенольный новолак		37,2	1,7	420	480	58

Наряду с новолаками на основе ГИФФ, обладающими высокой скоростью отверждения, известны фталидсодержащие соолигомеры новолачного типа, дополнительно содержащие м-крезол формулы (XII), что обусловлено высокой реакционной способностью данного мономера [30, 38].

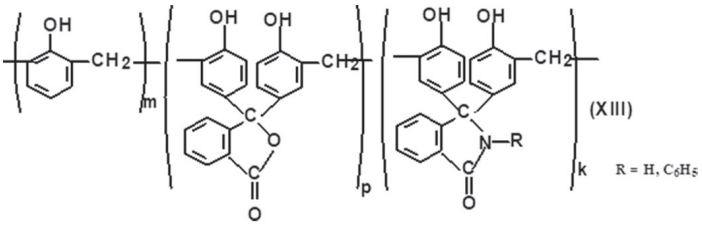


(XII)

где R_1 — = H; CH_2 — ; R_2 = H; OH: R_3 = H; CH_2 — ;

Таким образом, фталид- или фталимидинсодержащие соолигомеры новолачного типа на основе двойных смесей за счет наличия кардовых группировок обладают высокой скоростью отверждения, а полученные на их основе сшитые сополимеры в зависимости от природы фталидной или фталимидиновой добавки и ее количества в исходных смесях имеют повышенные прочностные и термические показатели.

Новолаки с кардовыми группировками, полученные на основе тройных смесей, включающих одновременно один из фталидсодержащих моно- или бис-фенолов (МФ или ФФ) и один из фталимидинсодержащих бисфенолов (ИФФ, АФФ или ГИФФ), за счет их взаимного влияния отличаются повышенными показателями. Более всего это проявляется в случае использования фенола, ФФ и ИФФ (или АФФ), описанных в [31, 39], общей формулы (XIII) (см. данные табл. 4).



(XIII)

R = H, C_6H_5

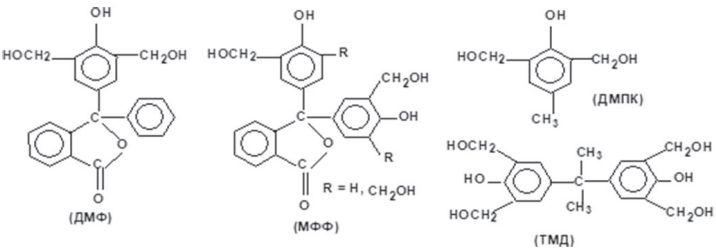
Как видно из данных таблицы 4, максимально достигнутые значения $\sigma_{изг.}$ и А имеет сополимер на основе смеси, содержащей 1,5% ФФ и 1,5% имида фенолфталеина (81,6 МПа и 4,9 кДж/м^2), в то время как для сополимеров на основе двойных смесей фенолов эти показатели не превышают 62,0 МПа и 3,3 кДж/м^2.

Эффект взаимного влияния фталид- и фталимидинсодержащих бисфенолов можно также наблюдать на примере сополимеров на основе смесей фенола, ФФ и ГИФФ. В этом случае данный эффект сказывается на показателях термостойкости, особенно ярко выраженный для сополимера, содержащего по 5% ФФ и ГИФФ.

Данный эффект имеет место также для отвержденных новолаков на основе фенола, МФ и имида (или анилида) фенолфталеина [32].

До сих пор речь шла о сополимерах, полученных при отверждении новолаков с использованием традиционно применяемого отвердителя – уротропина (гексаметилентетрамина, ГМТА). Однако процесс получения новолаков в этом случае сопровождается выделением легколетучих низкомолекулярных веществ (формальдегида, аммиака и других), что ухудшает экологические условия производства, а также является причиной повышенной пористости композиционных материалов на их основе. Кроме того, наличие в их структуре жестко сцепленных метиленовыми мостиками ароматических колец нередко приводит к получению материалов со сравнительно невысокими физико-механическими показателями.

Поэтому в последние годы уделено большое внимание поиску новых отвердителей, лишенных указанных недостатков, в первую очередь из числа гидроксиметильных (метилольных) производных фенолов. К ним относятся диметилольное производное п-крезола (ДМПК) [40, 41], метилольные производные фенолфталеина (МФФ) [42], диметилольное производное фталидсодержащего монофенола (ДМФ) [43, 44] и тетраметилольное производное дифенилолпропана (ТМД) [40].



При их использовании не наблюдается выделения токсичных легколетучих низкомолекулярных веществ. Сшивка осуществляется через более гибкую цепочку, что положительно сказывается на прочностных показателях сополимеров, что особенно заметно при высоком содержании кардовой добавки, как это можно видеть на примере отверждения новолаков с использованием ДМПК (см. табл. 5).

Таблица 4. Физико-механические показатели сополимеров (отвердитель ГМТА).

Состав исходных смесей,%			Физико-механические показатели		Содержание низкомолекулярных веществ, %
Фенол	ФФ	ИФФ	$\sigma_{изг.}$, МПа	А, кДж/м^2	
97	1,5	1,5	81,6	4,9	0,1
95	2,5	2,5	72,6	3,3	0,1
90	5	5	50,9	1,5	3,5
80	10	10	48,9	1,6	14,3
60	20	20	39,8	1,6	14,0
Отвержденные новолаки на основе двойных смесей с ФФ [27, 33]			30,3–56,5	0,8–1,5	2,6–15,7
Отвержденные новолаки на основе двойных смесей с ИФФ [28, 36]			24,1–62,0	1,0–3,3	0,1–4,8

Таблица 5. Прочностные характеристики сополимеров.

№ п/п	Исходный сомономер	Отвердитель	Количество отвердителя, % от массы новолака	Физико-механические показатели		Содержание низкомолекулярных веществ, %
				$\sigma_{изг.}$, МПа	А, кДж/м^2	
1	ФФ	ДМПК	36	30,6	0,8	15,7
2	ФФ	ГМТА	10	30,3	1,1	13,2
3	МФ	ДМПК	36	83,7	3,4	0,8
4	МФ	ГМТА	10	37,8	1,6	7,5
5	ИФФ	ДМПК	36	31,5	1,2	4,2
6	ИФФ	ГМТА	10	24,3	1,0	2,8
7	АФФ	ДМПК	36	43,0	1,1	6,3
8	АФФ	ГМТА	10	Образцы хрупкие		

Так, например, при отверждении новолака, содержащего 40% МФ, при использовании ДМПК в качестве отвердителя образуется сополимер с более высокими прочностными показателями ($\sigma_{изг.}$ и А составляют 83,7 МПа и 3,4 кДж/м^2), чем в случае использования уротропина (данные физико-механические показатели вдвое ниже – 37,8 МПа и 1,6 кДж/м^2) , что обусловлено более ровным протеканием процесса отверждения.

Таким образом, описанные в обзоре сополимеры нового поколения, обладающие комплексом ценных свойств, с точки зрения возможностей практического использования представляют интерес не только для создания термостойких материалов традиционного назначения, но и в качестве новых ценных “умных” полимеров, например, полимеров, проявляющих эффект электронного переключения в результате внешних воздействий, а также pH-сенсоров.

Литература

1. Застрогина О.Б., Долматовский М.Г., Швец Н.И., Минаков В.Т., Борбатько С.Л.// Авиационные материалы и технологии. Научно-технический сборник, 2005, В. 2, С. 55.
2. Швец Н.И., Застрогина О.Б., Чурсова Л.В., Петухов В.И., Макрушин К.В., Постнов В.И. Патент РФ № 2330050, 27.07.2008 (Бюл. №20).
3. Швец Н.И., Застрогина О.Б., Серкова Е.А., Чурсова Л.В., Петухов В.И., Макрушин К.В., Постнов В.И., Ракитина В.П. Патент РФ № 2333922, 20.09.2008 (Бюл. №26).
4. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе М.: Химия,1983, 280 с.
5. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1964, 784 с.
6. Zhihong Liu, Shuyu Gao, Tianlu Chen //J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.2005, V.43, P. 1019.
7. Zhihong Liu, Juneeng Liu, Tianlu Chen //J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. 2005, V.43, P. 3447.
8. Лачинов А.Н., Салазкин С.Н. Патент РФ № 2256967 20.07.2005 (Бюл. № 20).
9. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолек. соед. А, 2009, №3, С. 399.
10. Салазкин С.Н., Мачуленко Л.Н., Лачинов А.Н. Патент РФ № 2559358, опубл. 10.08.2015 (Бюл. № 22).
11. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. //Успехи химии, 1973, Т. 42, В. 7, С. 1225.
12. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, 417 с.
13. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов, С-П.: Наука, 2012, 409 с.
14. Коршак В.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Северов А.А. Назмутдинова И.Х., Желтакова С.Г., Бурлуцкий Б.А., Киселев В.Ф., Яременко В.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1085.
15. Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.К. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1952.
16. Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.К. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 10. С. 2304.
17. Шитиков В.К., Сергеев В.А., Киселев Б.А., Степанова В.Н., Якобсон Б.В., Глебычев Б.С., Файдель И.Я., Евтеева С.А., Коган А.С. А.с. № 713876 СССР (Бюл. № 5).
18. Киселев Б.А., Степанова В.Н., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Якобсон Б.В., Глебычев Б.С., Рябев В.С., Файдель И.Я., Коган А.С., Хазова И.П. А.с. № 1008212 СССР // Бюл. № 12).
19. Мачуленко Л.Н., Сереева А.С., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. //Пласт. массы, 2009, №12, С. 37.
20. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. // Пласт. массы, 2009, №9 , С.20.
21. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2012, №9, С. 21.
22. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2011, №6, С.24.
23. Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Комарова Л.И., Абросимова А.И., Салазкин С.Н. //Пласт.массы, 2007, № 12, С. 12.
24. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. // Пласт. массы, 2012, №6, С. 31.
25. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Шитиков В.К. Патент РФ №2463315, 10.10.2012 (Бюл. № 28).
26. Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Мачуленко Л.Н., Бекасова Н.И., Сурикова М.А. //Пласт. массы, 2008, № 7 С.36.
27. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. //Пласт. массы, 2013, № 9, С.18.
28. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И //Пласт. массы, 2014 № 3–4, С.15.
29. Мачуленко, Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Петрушина Т.Е., Комарова Л.И., Бузин М.И. // Пласт. массы, 2014, №11–12, С.26.
30. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Клеменкова З.С., Бузин М.И. //Пласт. массы, 2015 № 9-10, С 36.
31. 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.
32. Мачуленко Л.Н.., Донецкая С.А., Клеменкова, З.С., Бузин М.И. //Пласт. массы,.2016, №11–12, С. 13–15.
33. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2442797, 20.02.2012.(Бюл. № 5).
34. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2442798, 20.02.2012 (Бюл. № 5).
35. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Шитиков В.К. Патент РФ №2463315, 10.10.2012. (Бюл. № 28).
36. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2474591, 10.02.2013 (Бюл. № 4) .
37. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А. Патент РФ № 2521341, опубл. 27.06.2014 (Бюл. № 12).
38. Мачуленко Л.Н.,.Салазкин С.Н, Донецкая С.А., Нечаев А.И. Патент РФ № 2549834, опубл. 27.04.2015 (Бюл. № 12).
39. Мачуленко Л.Н, Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2569310, опубл.20.11.2015 (Бюл. № 32).
40. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Чижова Н.В., Кудрявцева Н.В. // Высокомолек. Соед., Б, 1995, Т. 37, С.1043.
41. Шитиков В.К., Корнеенко С.А., Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Петровский П.В., Комарова Л.И., Полищук О.Ф. // Высокомолек. Соед., Б, 2004, Т.46, №11. С. 1970.
42. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Хребтова С.Б., Дмитриев А.В., Никаноров В.А., П.В.Петровский В.А., Комарова Л.И., Корнеенко С.А., Салазкин С.Н. //Пласт.массы, 2003, №3, С.15.
43. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Донецкая С.А., Нечаев А.И. Патент РФ № 2425064, опубл. 27.07.2011 (Бюл. № 21).
44. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Донецкая С.А., Комарова Л.И., Петровский П.В. //Пласт. массы, 2013, № 5, С. 24.