

Композиция на основе этерифицированного н-бутанолом гибридного фенолформальдегидного олигомера в качестве связующего для минерального наполнителя

М. Н. Амирасланова

Исследованы механические свойства наполненного порошкообразным мрамором композиционного материала с использованием в качестве связующего композиции этерифицированного н-бутанолом гибридного фенолформальдегидного олигомера с эпоксидной смолой марки ЭД-20. Используются фенолформальдегидные олигомеры, полученные при разных массовых соотношениях резола к новолаку — 2:1, 1:1, 1:2, в качестве отвердителя взято аминное соединение на основе кубового остатка от производства пропиленгликоля и гексаметилендиамина. Изучены зависимости свойств композиционного материала от компонентного и массового состава связующего, а также от массового состава наполненной композиции.

Ключевые слова: композиция, связующее, наполнитель, фенолформальдегидный олигомер, механические свойства, прочность при растяжении, ударная вязкость.

Введение

Как известно, абразивные материалы, полученные с использованием полимерных связующих обладают высокими эксплуатационными свойствами в отличие от аналогов неорганического происхождения. Подобные материалы с высокими физико-механическими свойствами отличаются низкой себестоимостью и несложными методами получения. Основными элементами структуры полимерных композиционных материалов наряду со связующими являются наполнители. Будучи многофункциональными, наполнители играют роль как в формировании комплекса физико-механических свойств материалов, так и в улучшении их специфических свойств (например, противоизносных, электрофизических и т.д.) [1]. Первыми в полимерных композициях были использованы дисперсные наполнители и для пресс-материалов на основе фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) — древесная мука. Среди основных требований к дисперсным наполнителям следует отметить их

способность к равномерному распределению-диспергированию в полимере не образуя агломератов, однородность размеров частиц и т.д. Для хорошего смачивания наполнителя связующим, то есть адгезии между ними и предотвращения формирования агломератов часто необходима их предварительная обработка, например, поверхностно-активными веществами и т.д. Наличие реакционноспособных функциональных групп на границе соприкосновения наполнителя с полимером положительно влияет на адгезионные показатели композиционного материала.

Учитывая роль реакционноспособных функциональных групп в процессах отверждения, высокие физико-механические свойства композиционных материалов на основе ФФО и эпоксидной смолы марки ЭД-20 [2–5], и предполагаемое положительное влияние полярных фрагментов (гидроксильных, метилольных) на улучшение адгезии на поверхности в качестве минерального наполнителя был использован молотый мрамор, который является известным дисперсным наполнителем [6]. Так как, основным

составным компонентом мрамора является карбонат кальция CaCO_3 — 98 %, ионная кристаллическая структура которого способствует хорошему смачиванию полимерным связующим с полярными фрагментами. Это тонкодисперсный минеральный (нерудный) карбонатный наполнитель, производимый путем измельчения и сепарации природного мрамора. Мрамор молотый обладает рядом свойств, отличающих его от всех других наполнителей, содержащих в основе карбонат кальция: высокое содержание кальция, повышенная прочность зёрен, пониженная маслоёмкость, низкое водопоглощение и пористость, малая химическая активность, высокое лучепреломление, низкое содержание красителей и в результате высокие показатели белизны, малое содержание водорастворимых солей, повышенная устойчивость к ультрафиолетовому облучению.

Применение наполнителя преследует цель как получения гетерофазных полимерных композиционных материалов со свойствами, отличающимися от свойств исходных компонентов, сохраняя их

индивидуальность, так и снижения себестоимости [7, 8]. Содержание наполнителя в пластических массах меняется в интервале 15 – 50 %, но известны также высоконаполненные композиты с содержанием наполнителя в несколько раз больше по сравнению со связующим.

Цель работы — разработка композиции на основе этерифицированного *n*-бутанолом гибридного фенолформальдегидного олигомера в качестве связующего для минерального наполнителя.

Экспериментальная часть

Композиция на основе *n*-бутилового эфира испытана в качестве связующего для наполнителя — порошкообразного мрамора. Для этой цели использованы гибридные олигомеры, полученные при массовом соотношении новолачного и резольного ФФО 1:1, 1:2, 2:1 [9]. Композиции олигомеров различного массового состава с наполнителем при массовых соотношениях соответственно 1:4, 1:6, 1:8,

Таблица 1

Условия отверждения и механические свойства композиций на основе *n*-бутилового эфира гибридного ФФО (массовое соотношение резольного и новолачного ФФО = 2:1, состав связующего: олигомер — 64 %, эпоксидная смола марки ЭД-20 — 27 %, отвердитель на основе кубового остатка от производства пропиленгликоля и гексаметилендиамина — 9 %, время отверждения образцов композиций — 1 – 1,5 ч)

Массовое соотношение связующего к наполнителю	Температура отверждения, °С	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Водопоглощение в течение 24 ч, %
1:10	25	2,91	1,87	0,8	3	12,9
1:10	80 – 100	2,78	5,95	0,8	—	—
1:10	160 – 180	2,70	12,32	0,6	7	1,21
1: 8	25	2,86	1,56	0,9	3	14,3
1: 8	80 – 100	2,84	7,70	1,5	>5	7,5
1: 8	160 – 180	2,70	11,0	0,7	7	0,9
1: 6	25	2,80	—	—	—	17,2
1: 6	80 – 100	2,80	4,66	1,7	4	6,8
1: 6	160 – 180	2,65	13,25	0,5	8	0,7
1: 4	25	2,72	3,5	4,0	4	22,1
1: 4	80 – 100	2,70	3,5	2,5	5	16,3
1: 4	160 – 180	2,70	17,32	0,5	9	1,0

Таблица 2

Механические свойства наполненных композиций

№	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	№	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Водопоглощение (24 ч), %
1α	2,90	3,67	1,2	10α	2,69	11,49	8,1	—	—
2α	2,84	—	—	11α	2,61	11,40	0,3	—	—
3α	2,70	—	5,0	12α	2,61	13,46	1,7	—	—
4α	2,84	0,74	—	4β	2,85	1,91	5,4	2	15,1
5α	2,78	—	—	5β	2,84	8,74	1,2	4	6,3
6α	2,73	3,87	1,3	6β	2,72	12,82	0,5	7	0,5
7α	2,81	0,71	7,3	10β	2, 72	3,47	5,9	3	20,7
8α	2,78	3,67	2,1	11β	2,69	32,96	0,9	12	0,9
9α	2,72	8,89	0,5	12β	2,69	32,23	0,4	14	0,2

1:10 были отверждены при комнатной температуре, и при 80 – 100 °С, 160 – 180 °С. Исследованы механические свойства отверждённых композиционных материалов [10]. Состав композиций, условия отверждения и свойства приведены в табл. 1. Композиционные материалы на основе олигомеров, полученных при массовом соотношении резолы к новолаку 1:2 и 1:1 были испытаны аналогично рецептуре, условиям отверждения, приведённым в табл. 1, механические свойства которых отличаются символами α и β соответственно в табл. 2.

Определены электрофизические показатели для оптимальных образцов композиций. При массовом соотношении связующего (на основе эфира ФФО, гибридного при массовом соотношении резолы к новолаку 1:1 и эпоксидной смолы ЭД-20) к наполнителю 1:4 и условиях отверждения 160 – 180 °С, 1–1,5 ч образцы композиций характеризуются следующими показателями: электрическая прочность 35 кВ/мм (ГОСТ 6433.4-71), тангенс угла диэлектрической потерь $\text{tg } \delta = 1,4 \cdot 10^{-2}$ (ГОСТ 6433.4-71), удельное объёмное электрическое сопротивление $\rho_v = 2,7 \cdot 10^{14}$ Ом·см (ГОСТ 6433.2-71).

Термогравиметрический анализ высоконаполненной композиции проведен на дериватографе марки 1500-Д с использованием в качестве связующего смеси гибридного ФФО, полученного при массовом соотношении резолы к новолаку 1:1 с эпоксидной смолой марки ЭД-20, отверждённой в присутствии аминного отвердителя при температуре 160 – 180 °С и продолжительности 1 – 1,5 ч проведён в интервале температур до 1000 °С при скорости нагрева 10 °/мин в атмосфере воздуха и с использованием Al_2O_3 в качестве эталона (рис. 1).

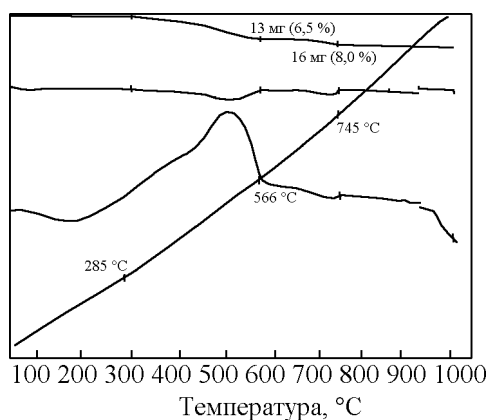


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа композиции, полученной при массовом соотношении и связующего к наполнителю 1:8.

Обсуждение результатов

Анализируя данные табл. 1 и 2 были выявлены следующие закономерности:

- с увеличением содержания наполнителя в составе композиций относительное удлинение уменьшается в узком интервале в зависимости от условий отверждения;

- среди высоконаполненных композиций (при массовом соотношении связующего к наполнителю 1:10 и 1:8) прочность при растяжении для образцов горячего отверждения больше по сравнению с образцами, отверждёнными при комнатной температуре, но при этом они заметно уступают аналогичным композиционным материалам на основе ФФО (28 – 50 МПа);

- для композиций, полученных при массовом соотношении связующего к наполнителю 1:6 и 1:4 при ужесточении условий отверждения (при горячем отверждении, а также при повышении температуры отверждения) наблюдается увеличение прочности при растяжении, но результаты более удовлетворительны. Например, связующие полученные на основе *n*-бутиловых эфиров гибридных олигомеров с массовым соотношением резолы к новолаку 1:1 образуют композиции при соотношении с наполнителем 1:4 (масс.) и при температуре отверждения 160 – 180 °С, с прочностью при растяжении 36,23 МПа. Это может быть связано с тем, что связующее под действием температуры подвергается структурированию, то есть образуются сшитые структуры, среди которых находятся частицы наполнителя, придавая материалу твёрдость;

- подобным образом изменяется ударная вязкость. Так, для наполненных композиций горячего отверждения (при температурах 80 – 100 °С и 160 – 180 °С), где связующее получено на основе *n*-бутилового эфира гибридного ФФО с массовым составом резол:новолак = 1:1 (считается оптимальным олигомерным составом), а массовое соотношение связующего к наполнителю = 1:4, значение ударной вязкости находится в интервале 12 – 14 кДж/м². Это тоже можно объяснить образованием сшитых структур;

- с увеличением температуры отверждения относительное удлинение, а также остаточное удлинение уменьшается;

- с уменьшением содержания наполнителя, остаточное удлинение увеличивается. По-видимому, при высоком содержании связующего в составе композиции, материал становится более эластичным. Так как, показатель относительного удлинения для

образцов связующего без наполнителя, отверждённого при 25 °С составил ~ 200 %.

— существует зависимость между прочностными показателями и параметрами водопоглощения в течение 24 часов для композиций. При высокой ударной вязкости, а также высокой прочности при растяжении водопоглощение уменьшается.

Как видно из рис. 1, при 565 °С отмечена потеря массы 6,5 %, сопровождаемая экзо-эффектами. При 745 °С она составила 8 %, оставаясь неизменной до ~ 1000 °С, что намного превышает термостойкость гибридных композиций на основе аналогичных фенольных смол и нано-SiO₂ [11]. Температура начала деструкции известной композиции [11] чуть выше 450 °С, а при 700 °С остаточная масса составляет 60 %.

Выводы

Исследование свойств композиций на основе предлагаемых ФФО в зависимости от компонентного состава используемого гибридного олигомера, количества наполнителя и условий отверждения свидетельствует об их высоких термических, физико-механических, а также электрофизических свойствах.

Литература

1. Джаббаров И.А., Шукуров Г.И., Касумов А.К. Высоконаполненные композиционные материалы на основе термостойких полимерных связующих. *Азерб. Нефт.Хозяйство*, 1994, № 11 – 12, с. 56.
2. Амирасланова М.Н., Абдуллаев Я.Г., Рустамов Р.А., Алиева Н.М., Мустафаев А.М. Пути практического применения азотсодержащих фенольных олигомеров. *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, 2010, т. 41, № 1, с. 19 – 23.
3. Амирасланова М.Н., Абдуллаев Я.Г., Ибрагимова М.Д., Рустамов Р.А., Асирова Р.В. Композиционное покрытие на основе бутанолизированного фенолформальдегидного олигомера. *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, 2008, № 3 – 4, с. 274 – 279.
4. Амиров Ф.А. Создание модифицированного эпоксидно-новолачного композиционного материала. *Мир нефтепродуктов*, 2013, № 8, с. 20 – 24.
5. Тузова С. Ю., Горбунова И. Ю., Антипов Е. М. Пути увеличения стабильности эпоксидно-фенольных композиций. *Пластические массы*, 2013, № 5, с. 4 – 10.
6. www.uralzsm.ru “Молотый мрамор”.
7. Симонов-Емельянов И. Д., Шембель Н.Л., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Куклин А.С. Исследование процесса пропитки базальтового волокнистого наполнителя фенолформальдегидным связующим. *Пластические массы*, 2009, № 6, с. 32 – 36.
8. Лизунов Д.А., Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П. Влияние эпоксидно-новолачного олигомера на свойства эпоксидно-фенольного связующего и углепластиков на его основе. *Пластические массы*, 2013, № 9, с. 39 – 42.
9. Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Амирасланова М.Н., Ахмедов С.М., Рустамов Р.А., Рзаев А.Х., Чалабиев Ч.А. Способ получения гибридного олигомера на основе ФФО новолачного и резольного типов и его н-бутилового эфира Патент I20040171 Азербайджан (2004).
10. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высш. шк., 1986, 495 с.
11. Wu Ying-hua, Wang Man-li, Zhou Yuan-kang, Xiao Feng. Thermal stability of hybrid compositions of phenolic resins synthesized in-situ, and nano-SiO₂. *J. Guizhou Univ. Technol. Natur. Sci. Ed.*, 2007, v. 36, no. 3, p. 14 – 17.

References

1. Djabbbarov I.A., Shukurov Q.I., Kasumov A.K. Vysokonaplnenniy kompozitsionniye materialy na osnove teplostoykikh polimernikh svyazuyushikh [Highly filled composite materials based on heat-resistant polymer binders]. *Azerb. neftyanoe khozyaistvo — Azerbaijan oil industry*, 1994, no. 11 – 12, p. 56.
2. Amiraslanova M.N., Abdullaev Y.Q., Rustamov R.A., Alieva N.M., Mustafaev A.M. Puti prakticheskogo primeneniya azotsoderjashykh fenolnykh oligomerov [The practical application of nitrogen-containing phenolic oligomers]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki – Petrochemical and refining processes*, 2010, no. 1 (41), pp. 19 – 23.
3. Amiraslanova M.N., Abdullaev Y.Q., Ibragimova M.J., Rustamov R.A., Asirova R.V. Kompozitsionnoye pokrytiye na osnove butanolizirovannoqo fenolformaldehydnoqo oliqomera [Composite coating on the basis of butanolized phenol-formaldehyde oligomer]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki — Processes petrochemical and oil refining*. 2008, no. 3 – 4, pp. 274 – 279.
4. Amirov F.A. Sozdaniye modifitsirovannoqo epoksinovolachnoqo kompozitsionnoqo materiala [A modified epoxy-novolac composite]. *Mir nefteproduktov — Oil world*, 2013, no. 8, pp. 20 – 24.
5. Tuzova S.Yu., Qorbunova I.Yu., Antipov E.M. Puti uvelicheniya stabilnosti epoksidno-fenolnykh kompozitsiy [Ways to increase the stability of the epoxy-phenol compositions]. *Plasticheskiye massy — Plastics*, 2013, no. 5, pp. 4 – 10.
6. www.uralzsm.ru Molotiy mramor [Ground marble].
7. Simonov-Yemelyanov I.D., Shembel N.L., Trofimov A.N., Surikov P.V., Kuklin A.S. Issledovaniye protsessy propitki bazaltovoqo voloknistogo napolnitelya fenolformaldehydnoqo svyazuyushim [Investigation of the impregnation process of basalt fiberfill with phenol-formaldehyde binder]. *Plasticheskiye massy — Plastics*, 2009, no. 6, pp. 32 – 36.
8. Lizunov D.A., Osipchik V.S., Olikhova Yu.V., Kravchenko T.P. Vliyaniye epoksinovolachnoqo oliqomera

- na svoystva epoksifenolnoqo svyazuyusheqo i uqleplastikov na eqo osnove [Effect of epoxy oligomer on the properties of epoxy-phenolic resins and carbon fiber reinforced by plastics based on it]. *Plasticheskiye massy* — *Plastics*, 2013, no. 9, pp. 39 – 42.
9. Azizov A.G., Abdullaev Ya.G., Amiraslanova M.N., Akhmedov S.M., Rustamov R.A., Rzaev A.Kh, Chlabiev Ch.A. Sposob polucheniya qibridizovannoqo oliqomera na osnove FFO novolachnoqo i rezolnoqo tipov i eqo n-butilovoqo efira [The method for producing of hybridized oligomer on base FFO of resole and novolac type and its n-butyl ether]. Patent I20040171 Azerbaydjan, 2004.
10. Griqoriev A.P., Fedotova O.Ya. Laboratorniy praktikum po tekhnologii plasticheskich mass [Laboratory workshop on the technology of plastics]. Moscow, Higher School Publ., 1986, 495 p.
11. Wu Ying-hua, Wang Man-li, Zhou Yuan-kang, Xiao Feng. Thermal stability of hybrid compositions of phenolic resins synthesized in-situ, and nano-SiO₂. *J. Guizhou Univ. Technol. Natur. Sci. Ed.* 2007, vol. 36, no. 3, pp. 14 – 17.

Статья поступила в редакцию 02.06.2014 г.

Амирасланова Мензер Незаметдинкызы — Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА (AZ 1025, Азербайджан, Баку, проспект Ходжалы, 30), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области синтеза и применения фенолформальдегидных олигомеров. E-mail: amenzer@mail.ru.

Composition based on etherified with n-butanol hybrid phenolformaldehyde oligomer as a binder for mineral filler

M. N. Amiraslanova

The article investigates the mechanical properties of filled powdered ethyl marble composite material using as a binder composition esterified with n-butanol – hybridized fenolformaldehyde oligomer (FFO) with epoxy resin ED-20 brand. FFO obtained at various weight ratios of resol to novolacs — 2:1, 1:1, 1:2 have been used, taken as a curing agent based on an amine compound from the distillation residue of production of propylene glycol and hexamethylene diamine. The laws of the dependences of the properties of both component and mass composition of the binder, and on the composition of mass filled composition.

Keywords: composition, binding, filler, phenolformaldehyde oligomer, mechanical properties, tensile strength, toughness.

Amiraslanova Menzer Nezametdin kzy — Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.G.Mammadaliyev (AZ 1025, Azerbaijan, Baku, Xojali street, 30), Ph.D., senior researcher, expert in the field of synthesis and application of phenol-formaldehyde oligomers. E-mail: amenzer@mail.ru.