

УДК 620.178.165:678.664

Кабат О. С., Черваков О. В., Кобельчук Ю. М., Андриянова М. В., Суворова Ю. А.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет». Украина, г. Днепр

КОНСТРУКЦИОННЫЕ ФЕНОПЛАСТЫ С ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

Развитие отечественной промышленности затруднено без использования современных термостойких материалов конструкционного назначения. При этом с целью уменьшения импортозависимости и активизации украинского производителя они должны изготавливаться из материалов, полученных на основе отечественного сырья и в промышленных условиях Украины. Для создания таких композитов в качестве связующего были выбраны фенольные смолы, которые наполняли кремнеземами различных модификаций. Полученные полимерные композиционные материалы отличаются высоким уровнем термической стойкости. Так их активная термическая деструкция наблюдается при температурах до 375 °С, а 50%-я потеря массы при 790–800 °С. Физико-механические показатели разработанных полимерных композитов находятся на уровне «крупнотоннажных» полимерных материалов конструкционного назначения.

Ключевые слова: термостойкие материалы; фенопласты; кремнеземы; методика изготовления, физико-механические и теплофизические свойства.

Введение

Развитие отечественной промышленности затруднено без использования современных термостойких материалов конструкционного назначения. Детали из них должны быть конкурентными по цене, технологичными в изготовлении, обеспечивать надежную и долговечную работу машин и механизмов в агрессивных и абразивных средах, при высоком уровне скоростей и температур, действии статических и динамических нагрузок. С целью уменьшения импортозависимости и активизации украинского производителя они должны изготавливаться из материалов, полученных на основе отечественного сырья и в промышленных условиях Украины.

Для создания изделий конструкционного назначения привлекательными являются фенопласты [1–4] благодаря их относительно невысокой цене и высокому уровню физико-механических и теплофизических свойств. Они нашли широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве материалов для изготовления корпусных деталей, тел вращения, подшипников скольжения и качения, направляющих и т.д. [5–7]. В Украине фенопласты практически не производятся, поэтому для создания деталей из них необходимо закупать заготовки или исходный полимерный композиционный материал (ПКМ) у иностранных производителей, что противоречит стратегии устойчивого развития Украины – «Украина-2020».

В связи с этим актуальной задачей является создание фенопластов с высоким уровнем термической стабильности на основе отечественной сырьевой базы, которые удовлетворяют современным требованиям промышленности.

Объекты исследования

В качестве связующего для получения ПКМ использовали фенольные смолы, представляющие дифенилсульфон- (ДФСФО) и дифенилпропан-формальдегидные (ДФПФО) олигомерные продукты, структурные формулы которых приведены на рисунке 1.

Данные олигомерные продукты характеризуются относительно невысокой ценой, доступностью сырья для их синтеза и меньшей опасностью для организма человека, чем коммерческие фенолформальдегидные олигомеры [8].

Для получения ПКМ в качестве наполнителей использовали дисперсные материалы на основе диоксидов кремния различных модификаций: белую сажу и аэросил. Они отличаются между собой как способом получения, так и дисперсностью, морфологией и химическим составом. Белая сажа представ-

ляет собой гидратированный диоксид кремния ($mSiO_2 \cdot nH_2O$), получаемый осаждением из раствора силиката натрия (жидкого стекла) кислотой, с последующей его фильтрацией, промывкой и сушкой.

Белая сажа содержит 85–95% SiO_2 , а также примеси оксидов железа, алюминия, магния и натрия. Аэросил – пирогенный диоксид кремния, очень легкий высокодисперсный высокоактивный аморфный мелкодисперсный порошок коллоидного диоксида кремния SiO_2 , с размером частиц от 5 до 40 нм, с выраженными адсорбционными свойствами. Его получают пламенным гидролизом летучих кремнийсодержащих соединений. Основные характеристики используемых диоксидов кремния приведены в таблице 1.

Методы исследований

Исследование морфологии поверхности наполнителей проводили с использованием электронного микроскопа Superprobe-733 (Jeol).

Стойкость к воздействию температуры ПКМ и исходных полимеров определяли методом термогравиметрического анализа в соответствии с ISO-11358 на дериватографе Q-1500 D.

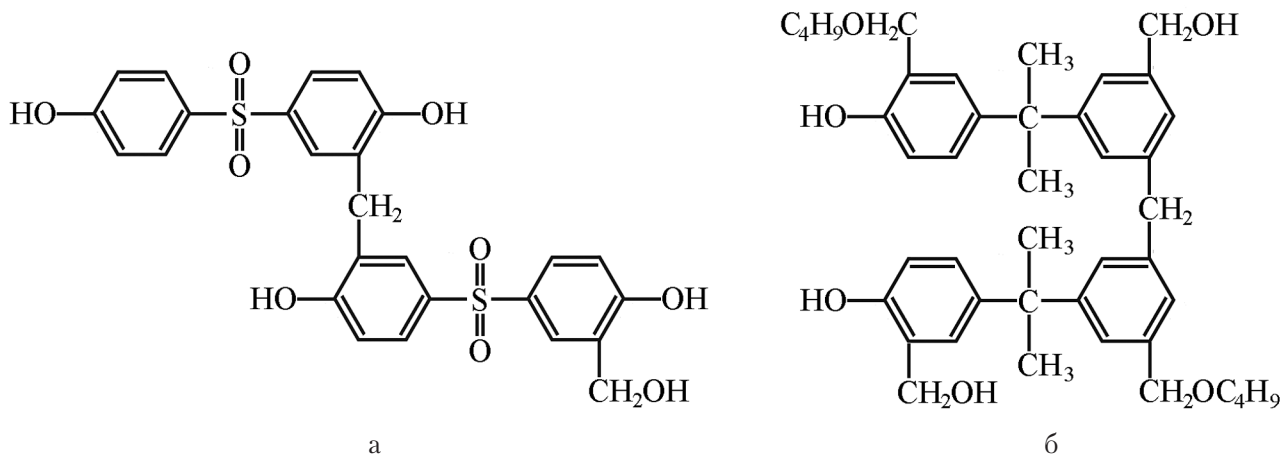


Рис. 1. Структурные формулы (а) ДФСФО и (б) ДФПФО

Таблица 1

Характеристика исследуемых диоксидов кремния [9, 10]

Название	Марка	Средний размер элементарных частичек, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание компонентов, %		
				SiO ₂ (после прокал. не менее)	примеси (не более)	влага (не более)
Белая сажа	БС-120	19–27	120±20	90,5	3,0	6,5
Аэросил	А-380	5–15	380±40	99,9	0,1	1,5

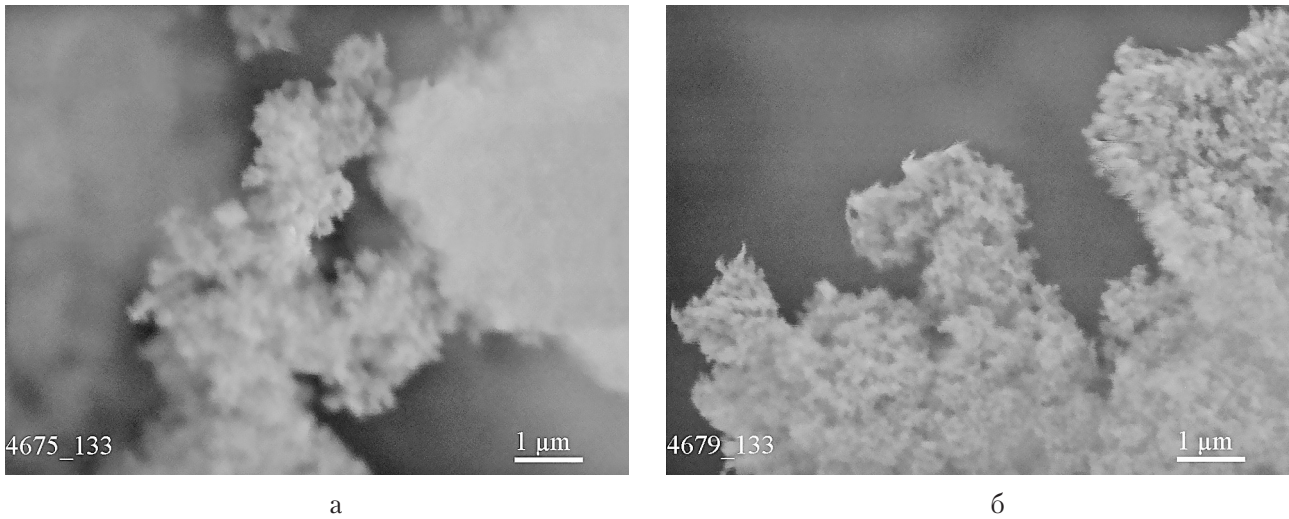


Рис. 2. Микрофотографии белой сажи марки БС-120 (а) и аэросила марки А-380 (б)

Напряжение при пределе текучести при сжатии (σ_y) ПКМ и исходных полимеров определяли на универсальной разрывной машине 2167 Р-50 в соответствии с ISO 604.

Твердость (H) ПКМ и исходных полимеров определяли по методу вдавливания шарика на твердом теле 2013 ТШСП в соответствии с ISO-2039-1.

Методика получения ПКМ

Совмещение компонентов ПКМ проводили путем пропитки дисперсных наполнителей водным или спиртовым раствором олигомерных продуктов. Полученные системы перемешивали на быстроходной механической лопастной мешалке до получения однородной суспензии, которую высушивали до достижения постоянной массы при температуре 22–25°C. Для получения пресс-порошков композиции измельчали на высокоскоростной мешалке лопастного типа до размеров частиц 40–70 мкм. Стандартные образцы для испытаний изготавливали методом компрессионного прессования при температуре 175±3°C, давлении 40 МПа с выдержкой материала под давлением в течении 3 мин на 1 мм толщины образца.

Результаты исследований

ДФСФО и ДФПФО получали в соответствии с методиками, приведёнными в работах [11, 12]. Промышленный выпуск исследуемых фенольных продуктов может быть организован на любом химическом предприятии Украины, производящем фенольные смолы, что очень важно при решении вопроса импортозамещения.

Выбор наполнителей для получения ПКМ был обусловлен тем, что исследуемые диоксиды кремния способны повышать комплекс физико-механи-

ческих свойств полимерных материалов за счет физического и химического взаимодействия с полимерной матрицей. Белая сажа и аэросил обладают развитой поверхностью: 120 и 380 м²/г соответственно, с большим количеством пор, микропор и субмикропор (рисунок 2), которая способствует созданию условий для физической адсорбции используемых фенольных связующих. В то же время данные наполнители способны к агломерации [13], что может создавать трудности по их равномерному распределению в объеме полимерной матрицы.

Химическое взаимодействие диоксида кремния и высокомолекулярных соединений возможно в условиях их совместной переработке в изделия (ПКМ) за счет образования между ними водородных связей с участием гидроксильных групп, которые присутствуют на поверхности диоксида кремния (рисунок 3). Наличие взаимодействия между полимерной матрицей и диоксидами кремния различных модификаций ранее наблюдали при получении ПКМ на основе полипропилена, ароматического полиамида и других полимеров [14–16]. Это обеспечивает наполненным системам более высокий уровень термической стабильности и прочностных свойств, в сравнении с исходными полимерами.

Разработанные нами ПКМ позиционируются, как материалы с высоким уровнем термической стабильности [17]. На рисунке 4 приведены данные термогравиметрического анализа фенопластов на основе ДФСФО и ДФПФС.

Анализ полученных результатов показал, что характер термогравиметрических кривых для отвержденных смол и ПКМ на их основе подобен. В начальный период от 80 до 120°C интенсивная потеря массы исследуемых материалов обусловлена удалением из них свободной, связанной влаги,

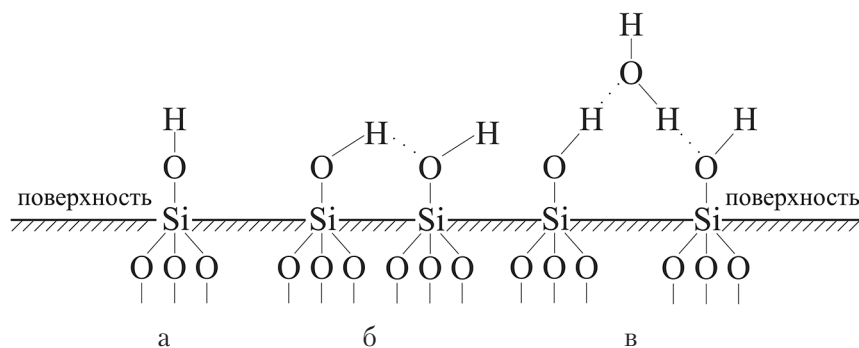
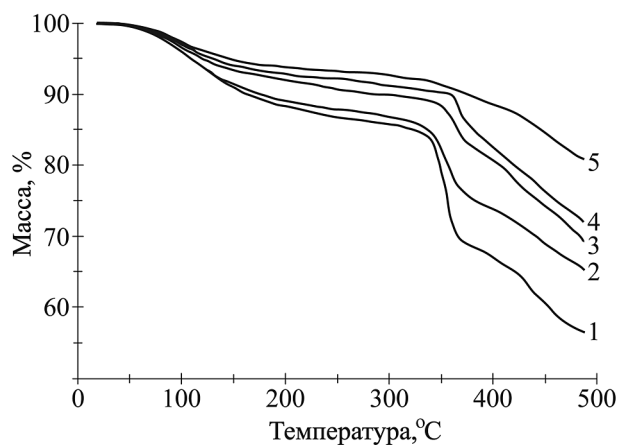


Рис. 3. Схематическое изображение поверхности диоксида кремния с реакционноспособными гидроксильными группами [12]: а – одиночная свободная; б – смежные; в – смежные гидратированные

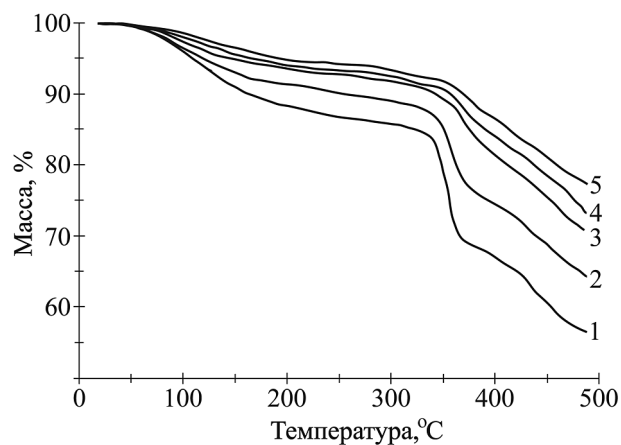
а также легколетучих продуктов (например, формальдегида и растворителя). Потеря массы при температурах от 120 до 150°C связана с удалением влаги, образующейся при взаимодействии метил-ольных групп друг с другом, приводящим к образованию метиленэфирных групп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, которые в свою очередь при 150–180°C преобразуются в метиленовые $-\text{CH}_2-$, что сопровождается образованием формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$ [18]. При темпера-

турах 340–370°C наблюдается интенсивная потеря массы исходных смол и ПКМ на их основе, что происходит вследствие разрушения дифенилолсульфоновых и дифенилолпропановых фрагментов разработанных материалов и соответствует началу их активной термической деструкции.

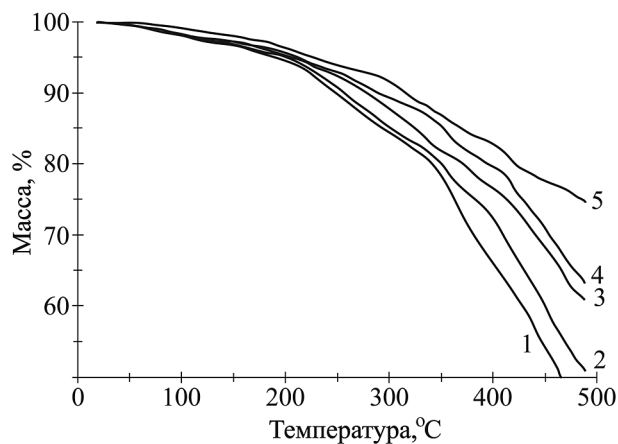
Установлено, что при увеличении концентрации диоксида кремния в составе разработанных ПКМ температура начала их активной термической



а



б



в

Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа фенопластов на основе ДФСФС (а, б) и ДППФС (в), наполненных белой сажей (а, в) и аэросилом (б) различных концентраций: 1 – 0%; 2 – 20%; 3 – 40%; 4 – 60%; 5 – 80%

Прочностные показатели фенольных смол и ПКМ на их основе

Состав смол	Концентрация наполнителя, %	Напряжение при пределе текучести при сжатии σ_y , МПа	Твердость H , МПа
ДФСФО	0	171	132
ДФПФО	0	90	110
ДФСФО + БС-120	20	179	150
	40	154	154
	60	89	129
	80	54	110
ДФСФО + А-380	20	140	144
	40	60	143
	60	20	120
	80	14	107
ДФПФО + БС-120	20	120	139
	40	163	149
	60	59	146
	80	24	129
ДФПФО + А-380	20	93	140
	40	81	122
	60	49	111
	80	21	69

деструкции смещается в сторону более высоких температур и достигает 370°C , что на 30°C больше чем у исходных смол. Таким образом, термогравиметрические исследования показали, что введение диоксидов кремния в состав фенольных смол приводит к значительному увеличению термической стабильности полученных композитов, что, в свою очередь, способствует расширению интервала рабочих температур при использовании деталей из работающих ПКМ в узлах машин и механизмов.

Прочностные показатели ПКМ на основе синтезированных фенольных смол и диоксидов кремния различных марок (БС-120 и А-380), приведены в таблице 2.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что введение диоксидов кремния в фенольные матрицы способствует увеличению напряжения при пределе текучести при сжатии и твердости ПКМ при оптимальном содержании наполнителя. Так их максимальные значения достигаются в ПКМ с содержанием наполнителя 20–40% и составляют соответственно 179 и 154 МПа. При этом коэффициент усиления материалов, рассчитанный, как отношение значений показателей прочности

ПКМ к исходной смоле, у композитов на основе ДФПФО имеет большие значения, чем у ДФСФО и достигает 1,81. Это по-видимому, связано с более высокой реакционной способностью смолы ДФПФО по отношению к наполнителям на основе диоксида кремния. Следует отметить, что прочностные показатели композитов, наполненных белой сажей имеют большие значения, чем в случае использования аэросила. Это объясняется более сильным взаимодействием на границе раздела «полимер–наполнитель» вследствие наличия на поверхности белой сажи большего количества реакционно-способных гидроксильных групп, чем у аэросила [13].

Выводы

В результате проведения работы нами были получены ПКМ на основе фенольных смол с высоким уровнем термической стабильности и физико-механических свойств. Данные материалы получены из относительно недорогого и доступного сырья, промышленный выпуск, которых, может быть организован на любом химическом предприятии Украины, производящем фенольные смолы.

Полученные ПКМ по термической стабильности значительно превосходят большинство аналогичных материалов, производимых в промышленных масштабах. При этом их активная термическая деструкция наблюдается при температурах до 375°C, а 50%-я потеря массы достигается при температурах до 790–800°C.

Разработанные ПКМ по показателям физико-механических свойств находятся на уровне «крупнотоннажных» полимерных материалов конструкционного назначения. Так, показатели их напряжения при пределе текучести при сжатии и твердости составляют 179 МПа и 154 МПа, соответственно.

Разработанные термостойкие ПКМ можно рекомендовать к использованию в качестве конструкционных материалов, детали из которых могут обеспечивать надежную и долговечную работу машин и механизмов при высоком уровне температур, а также при действии статических и динамических нагрузок.

Литература

- [1] Pat. 102719056 A China, МПК(2006.01) C08L 61/10, C08K 9/00, C08K 3/04, C08G 8/10. Graphene phenolic-resin compounded conducting material and preparation method thereof [Текст] / Zhongzhen Yu, Fangyuan Yuan, Dong Yan, Naobin Zhang, Xiuzhi Tang (China), заявник і патентовласник Beijing university of chemical technology – опубл. 10.10.12, vol. 24. – 13 с.
- [2] Pat. 102850719 A China, МПК7 C08L 61/14, C08K 7/26, B29C 51/46, B29C51/18. Composite heat insulation material using phenolic resin and perlite as major raw materials and preparation method of composite heat insulation material [Текст] / Liu Peng, Chen Yali, Jing Qiangshan, Chen Yandong (China), заявник і патентовласник Xinyang normal university – опубл. 24.09.14 – 8 с.
- [3] Kabat O. S. Heat-resistant compositional materials based on difenilolsulfonformaldehyde oligomer and silicon oxide [Text] / O. S. Kabat, Y. M. Kobelchuk, O. V. Chervakov // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016) : abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, Ukraine, 24–27 August 2016). – Lviv (Ukraine), 2016. – P. 95–96.
- [4] Новий терморезистивний водорозчинний зв'язувач для пресматеріалів [Текст] / О. О. Ліпко, М. В. Бурмістр, Ю. М. Кобельчук [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 6(104). – С. 66–73.
- [5] Троснянская Е. Б. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) [Текст] / Е. Б. Троснянская. – Москва: Химия, 1974. – 176 с.
- [6] Буря А. И. Применение полимерных материалов и композитов на их основе в автомобилестроении [Текст] / А. И. Буря, О. П. Чигвинцева. – Днепропетровск: Из-во «Федорченко А. А.», 2010. – 236 с.
- [7] Илькун В. И. Конструкционные материалы для деталей машин. Книга 1 [Текст]: Справочно-методическое издание в 2-х книгах / В. И. Илькун, Г. А. Ульева, М. Р. Каленов. – Караганда: АО «Карагандинская полиграфия», 2009. – 512 с.
- [8] ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст] – Введ. 1989-01-01; Переиздание 2006 г. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 50 с.
- [9] ГОСТ 18307-78. Белая сажа [Текст] – Введ. 1979-01-01 – Москва : Изд-во стандартов, 1979. – 13 с.
- [10] ГОСТ 14922-77. Аэросил [Текст] – Введ. 1978-01-01 – Москва : Изд-во стандартов, 1977. – 13 с.
- [11] Суворова Ю. О. Покриття на основі продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду для захисту металів від корозії [Текст] / Ю. О. Суворова, О. В. Черваков // Фізико-хімічна механіка матеріалів Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2014. – Т. 1(10). – С. 361–367.
- [12] Голуб К. С. Нові резольні смоли на основі біс фенолів і композити із їх застосуванням [Текст] / К. С. Голуб, О. О. Шаповал, Ю. М. Кобельчук // Хімія та сучасні технології : тези допов. VII Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вч. (Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 128–129.
- [13] Айлер Р. Химия кремнезема. Часть 2 [Текст] / Р. Айлер. – Москва: Мир, 1982. – 712 с.
- [14] Кабат О. С. Термостойкие композиты на основе фенолона С2 с высоким уровнем технологичности при переработке в изделия [Текст] / О. С. Кабат, В. І. Ситар // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 3(107). – С. 60–64.
- [15] Влияние диоксидов титана и кремния на термостабильность изотактического полипропилена, деформированного по методу крейзинга [Текст] / Е. С. Трофимчук, В. В. Полянская, М. А. Москвина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 15–26.
- [16] Сытар В. И. Теплостойкие материалы триботехнического назначения на основе ароматического полиамида и дисперсных кремнезёмов [Текст] / В. И. Сытар, О. С. Кабат // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4. – С. 94–98.
- [17] Kabat O. S. Heat-resistant compositional materials based on difenilolsulfonformaldehyde oligomer and silicon oxide [Text] / O. S. Kabat, Y. M. Kobelchuk, O. V. Chervakov // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials “Nano-2016”» (Lviv, 24–27 august 2016). – Lviv, 2016. – С. 95–96.
- [18] Плівкоутворення бутанолізованих дифенілолпропанформальдегідних олігомерів, модифікованих жирами рослинного та тваринного походження [Текст] / Ю. О. Суворова, О. В. Черваков, М. В. Адриянова [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 4(108). – С. 67–72.

Kabat O. S., Chervakov O. V., Kobelchuk Y. M., Adrianova M. V., Suvorova Y. A.

Ukrainian State University of Chemical Technologies. Ukraine, Dnipro

CONSTRUCTIONAL PHENOPLASTS WITH HIGHT LEVEL OF THERMAL STABILITY

Development of the domestic industry is complicated without usage of thermostable constructional materials. These materials have to be made from components that produced in Ukraine. For creation of it had been chosen phenolic plastics, witch filled by different modifications of silicas. It led to increase of heat-resistance of these polymeric compositional materials to 375°C and 50% mass loss of it observe in 790–800°C. Physical-mechanical properties of developed composites are at the same level as the best constructional materials.

Keywords: heat-resistant materials; phenoplasts; silicas; production method, physical-mechanical; thermophysical properties.

References

- [1] Pat. 102719056 A China, МПК(2006.01) C08L 61/10, C08K 9/00, C08K 3/04, C08G 8/10. Graphene phenolic-resin compounded conducting material and preparation method thereof [Text] / Zhongzhen Yu, Fangyuan Yuan, Dong Yan, Haobin Zhang, Xiuzhi Tang (China), заявник і патентовласник Beijing university of chemical technology – опубл. 10.10.12, vol. 24. – 13 с.
- [2] Pat. 102850719 A China, МПК7 C08L 61/14, C08K 7/26, B29C 51/46, B29C51/18. Composite heat insulation material using phenolic resin and perlite as major raw materials and preparation method of composite heat insulation material [Text] / Liu Peng, Chen Yali, Jing Qiangshan, Chen Yandong (China), заявник і патентовласник Xinyang normal university – опубл. 24.09.14 – 8 с.
- [3] Kabat O. S. Heat-resistant compositional materials based on difenilolsulfonformaldehyde oligomer and silicon oxide [Text] / O. S. Kabat, Y. M. Kobelchuk, O. V. Chervakov // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016) : abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, Ukraine, 24–27 August 2016). – Lviv (Ukraine), 2016. – P. 95–96.
- [4] New thermosettingwater-soluble polymer forpreform [Text] / O. O. Lipko, M. V. Burmistr, Y. M. Kobelchuk [andoth.] // The issues of chemistry and chemical technology. – 2015. – Vol. 6(104). – P. 66–73.
- [5] Trosnianska E. B. Plastics of constructional appointment (thermosetting plastic) [Text] / E. B. Trosnianska. – Moscow: Chemistry, 1974. – 176 p.
- [6] Buria A. I. Use of polymeric materials and compositesautomobile industry [Text] / A. I. Buria, O. P. Chigvinceva. – Dnipro: publishing house «Fedorchenko A. A.», 2010. – 236 p.
- [7] Ilkun V. I. Constructional materials for details of machines and mechanisms. Book 1 [Text]: Reference editionin 2 books / B. I. Ilkun, G. A. Ulieva, M. P. Kalenov. – Karaganda: AS «publishing house of Karaganda», 2009. – 512 p.
- [8] GOST 12.1.005-88. General sanitary and hygienic requirementsstotheairin working area [Text] – Int. 1989-01-01; Republication 2006 year. – Moscow : Standartinform, 2006. – 50 p.
- [9] GOST 18307-78. Carbon white [Text] – Int. 1979-01-01 – Moscow : Publishing house of standard, 1979. – 13 p.
- [10] GOST 14922-77. Aerosil [Text] – Int. 1978-01-01 – Moscow : Publishing house of standard, 1977. – 13 p.
- [11] Suvorova Y. O. Coatings based on products by condensations of bisfenol A and formaldehyde for protect metal against corrosion [Text] / Y. O. Suvorova, O. V. Chervakov // Physical and chemical mechanics of materials.Problems of corrosion and anticorrosive protection of materials. – 2014. – Vol. 1(10). – P. 361–367.
- [12] Golub K. S. New resol resin based on bisphenol and polymeric composites with it usage [Text] / K. S. Golub, O. O. Shapoval, Y. M. Kobelchuk // Chemistry and Current technology : thesis of VII International scientific and technical conference of students, postgraduate students and young scientist (Dnipro-City, 27–29 april 2015 year). – Dnipro-City, 2015. – P. 128–129.
- [13] Ailer R. Chemistry of silica. Part 2 [Text] / R. Ailer. – Moscow: World, 1982. – 712 p.
- [14] Kabat O. S. Thermostable composites based on fenilon with high level of technological effectiveness [Text] / O. S. Kabat, V. I. Sytar // The issues of chemistry and chemical technology. – 2016. – Vol. 3(107). – С. 60–64.
- [15] Influence of dioxide of titanium and silicon on thermostable of isotactic polypropylene, that flex by деформированно-ро по методу kreising methods [Text] / E. C. Trofimchuk, V. V. Polyanska, M. A. Vjskvina [andoth.] // High molecular compounds. – 2015. – Vol. 57, № 1. – P. 15–26.
- [16] Sytar V. I. Thermostable materials tribotechnical usage based on aromatic polyamides and disperse silicas [Text] / V. I. Sytar, O. S. Kabat // The issues of chemistry and chemical technology. – 2007. – № 4. – P. 94–98.
- [17] Kabat O. S. Heat-resistant compositional materials based on difenilolsulfonformaldehyde oligomer and silicon oxide [Text] / O. S. Kabat, Y. M. Kobelchuk, O. V. Chervakov // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials “Nano-2016”» (Lviv, 24–27 august 2016). – Lviv, 2016. – С. 95–96.
- [18] Creation of a film by butanol difenilonpropan oligomers, that modified by plant and animal oils [Text] / Y. O. Suvorova, O. V. Chervakov, M. V. Adrianova [и др.] // The issues of chemistry and chemical technology. – 2016. – Vol. 4(108). P. 67–72.