

УДК 678.686

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТИОГЛИЦИДНЫМИ ЭФИРАМИ ОКСИМОВ

В.А.Джафаров, Х.В.Аллахвердиева, Д.Р.Нуруллаева, Р.В.Асадов

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана,
AZ 5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124; e-mail: ipota@science.az

Исследован процесс получения фенолформальдегидной композиции на основе фенола, формальдегида и 1,2-эпителипропановых эфиров альдо-, кетоксимов в качестве модификатора. Выявлено, что полученная композиция обладает высокими эксплуатационными свойствами.

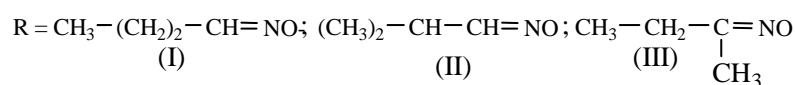
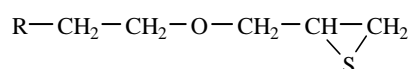
Ключевые слова: эписульфиды, модификаторы, моноэтанолальдо- и кетоксимы, тиоглицидные эфиры.

Практическая ценность эписульфидов как химических средств для технических целей изучена несравненно более широко, чем в области полимерной химии. В прикладной химии эпителиосоединения изучены в качестве полупроводников, поверхностно-активных веществ, антивспенивающих агентов, присадок к смазочным маслам, жидких кристаллов, фоторезистов, компонентов для лакокрасочных покрытий, термостабильных изоляционных материалов, полупроводников, эластомеров, антиокислителей, экстрагентов, сорбентов и т.д. [1-6].

Ранее нами впервые в литературе была изучена модификация фенолформальдегидной смолы (ФФС) эписульфидными соединениями [7, 8]. Известен способ получения ФФС, модифицированной эпокисульфидными [9]. Полученные смолы обладают пониженными эксплуатационными свойствами. Показано, что после отверждения модифицированная ФФС обладает теплостойкостью - 169°C, адгезией - 72.8 кгс/см², электрической прочностью

- 66 кВ/мм. Наиболее близким к технической сущности проведенных исследований является способ модификации ФФС, включающий конденсацию фенола и формальдегида с последующим введением тиоглицидных эфиров оксимов. Полученная ФФС, модифицированная тиоглицидоксидами, обладает низкой теплостойкостью (137-188°C), пониженной адгезией (64-78 кгс/см²) и электрической прочностью (64-78.5 кВ/мм) [10].

Целью проведенной работы является повышение тепло- и термостойкости, удельной ударной вязкости, увеличение адгезионной и электрической прочности отвержденных материалов на основе модифицированной ФФС. Для достижения этой цели проведена конденсация фенола, формальдегида с последующим введением эписульфидного модификатора в щелочной среде. В качестве модификатора был использован моноэтанолальдо-, кетоксимсодержащий тиоглицидный эфир общей формулы:



Строение полученной модифицированной смолы доказано физико-химическими методами (табл.1).

Табл. 1. Основные физико-химические характеристики модифицированной ФФС

№ соед.	Сред. мол.вес	Относительная вязкость в 50%-ном растворе ацетона	Гидроксильные группы, %	Плотность, г/см ³	Гидроксильное число, %	Степень отверждения при 150 ⁰ С 4-5 ч.
I.	1020	1.502	12.4	1.215	305	98.8
II.	980	1.401	12.11	1.226	300	99.5
III.	975	1.406	12.14	1.250	305	99.0

В ИК спектре (соед. I-III) найдены полосы поглощения в областях 1100-1220 см⁻¹, характеризующие простые $\geq C-O-C \leq$

связи и полосы поглощения 1640-1650 см⁻¹, относящиеся к двойной $>C=N-$ связи [11]. Конденсацию проводят при мольном соотношении компонентов: фенол – 1.0-1.20; формальдегид – 1.5-1.7; модификатор – 0.20-0.40. Для изучения модификации было взято 94 г (1.0 моль) фенола, 45 г (1.5 моль) формальдегида (40% водного раствора), и 0.30 г (0.038 моль) едкого калия (рН = 10-11). Смесь перемешивали 50 минут при 85⁰С. Затем при 90-95⁰С в течение 30 минут к реакционной смеси прикапывали 40.65 г

(0.2 моль) 1,2-эпителипропанальдо- и кетоксими (I-III) и перемешивали еще 1 час. При завершении реакции органический слой промывали водой до нейтральной реакции, сушили и пересаждали в бензольный раствор из этанольного. Высушенный олигомер (при 50⁰С и 120-125 мм р. ст.) представляет собой продукт от светлокоричневого до коричневого цвета. Полученную модифицированную ФФС заливали в соответствующую форму и постепенно повышая температуру, отверждали 4 часа при температуре 150⁰С. Степень отверждения новой смолы при 150⁰С в течение 4 часов составляет 98.0-99.5%. Физико-механические свойства отвержденной смолы приведены в табл. 2.

Табл. 2. Эксплуатационные показатели отвержденной композиции

№ соед	Теплостойкость по Вика, ⁰ С	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	Твердость по Бринеллю после термообработки при 280-300 ⁰ С, кгс/мм ²	Адгезионная прочность, кгс/см ² (поверхности к сколу, металлу)	Электрическая прочность, кВ/мм	Удельная ударная вязкость, кгс/мм ²
1	2	3	4	5	6	7
0.2 моль тиоглицидоксима						
I	230	36.1	22.5	90.0	85.0	13.2
II	241	37.5	23.5	92.6	87.0	13.4
III	245	36.0	22.6	90.8	86.6	13.6
0.3 моль тиоглицидоксима						
I	220	32.0	24.6	92.0	89.0	14.2
II	228	32.6	25.0	93.5	92.6	14.7
III	225	32.0	25.5	92.3	91.5	14.3
0.4 моль тиоглицидоксима						
I	213	30.0	25.6	93.5	93.4	14.6
II	221	30.6	28.5	96.5	94.5	14.8
III	213	29.0	26.6	94.0	92.5	14.5

Из данных табл. 2 видно, что полученная на основе ФФС и моноэтанолального кетоксимов тиоглицид-ного эфира смола после отверждения обладает высокой теплостойкостью (213-245°C), твердостью по Бринеллю (29.0-37.5 кгс/мм²), адгезией (90.0-96.5 кгс/см²), удельной ударной вязкостью (13.2-14.8 кгс/см²), электрической прочностью (85.0-94.5 кВ/мм) и сохраняет другие эксплуатационные свойства. Одной из важнейших отличительных характери-

стик фенолформальдегидного олигомера, модифицированного моноэтанолального кетоксимами тиоглицидного эфира, является её высокая твёрдость по Бринеллю после термообработки при 280-300°C (22.5-28.5 кгс/см²), которую она сохраняет. Выявлено, что данный модифицированный олигомер может быть использован в спецтехнике в качестве основы защитных лаков-покрытий для жестких магнитных дисков, используемых в космической технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зандер М. Тираны. // Успехи химии. 1968. Т. 37. вып. 3. С. 433.
2. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. М.: Наука. 1978. 343 с.
3. Фокин А.В., Аллахвердиев М., Коломиец А.Ф. Новое в химии тиранов. // Успехи химии. 1990. т.59. №5. С.705.
4. Пат. № 2284330 (РФ) // Б.И. 2006. №27.
5. Патент 2251550 (РФ) // Б.И. 2005. №13.
6. Талавер М.Б., Сивабалан Р., Анниппан М. и др. Новые тенденции в области создания перспективных высокоэнергетических материалов. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 1. С. 72-85.
7. А.с. №660988. СССР // Б.И. 1979. №17.
8. А.с. №298525. СССР // Б.И. 1980. №15.
9. А.с. №902435. СССР // Б.И. 1981. №14.
10. Садых-заде С.И. и др. Модифицирование фенолформальдегидной смолы эпокисульфидами. // Пласт. массы. №4. 1972. С.21.
11. Джафаров В.А. / Дисс. на соискание ст. канд. хим. Наук. Баку. 1974.

TİOQLİSİDOKSİM EFİRLƏRİLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ FENOLFORMALDEHİD QƏTRANI

V.Ə.Cəfərov, X.V.Allahverdiyeva, D.R.Nurullayeva, R.V.Əsədov

Fenol, formaldehid, 1,2-epitiopropanın aldo-, ketoksim efirlərilə modifikasiya prosesi tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, alınmış kompozisiya yüksək istismar qabiliyyətinə malikdir.

Açar sözlər: episulfidlər, modifikatorlar, monoetanolaldo- və ketokcimplər, tioglisid efirləri.

PHENOLFORMALDEHYDE RESIN MODIFIED BY THIOGLYCID ETHERS OF OXYMES

V.A.Jafarov, Kh.V.Allahverdiyeva, D.R.Nurullayeva, R.V.Asadov

The obtaining of phenolformaldehyde composition on the basis of phenol, formaldehyde and 1,2-epithiopropene ethers of aldo-, ketoxymes as modifiers has been examined. It revealed that the obtained composition has effective exploitation properties.

Keywords: episulfide, modifiers, aldo- and ketoxymes, thioglycidyl ethers, hardening.

Поступила в редакцию 12.03.2013.