



УДК 678.632

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-10-10

## **СУХИЕ РЕЗОЛЬНО-НОВОЛАЧНЫЕ СМОЛЫ И КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ**

**А.И. Саматадзе**

*кандидат технических наук*

**И.В. Парахин**

**А.С. Туманов**

*кандидат технических наук*

**Сентябрь 2014**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

*А.И. Саматадзе<sup>1</sup>, И.В. Парахин<sup>1</sup>, А.С. Туманов<sup>1</sup>*

## **СУХИЕ РЕЗОЛЬНО-НОВОЛАЧНЫЕ СМОЛЫ И КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ**

*Представленная работа посвящена получению совмещенных полимеров на основе смешанных резольно-новолачных композиций. В результате проведенных исследований определены технологические свойства (вязкость и степень отверждения) совмещенных полимеров на основе смешанных резольно-новолачных композиций, а также их теплостойкость. Показано, что введение добавок новолачного олигомера в композиции на основе сухих резольных смол приводит к существенному снижению общей вязкости композиции, что упрощает проведение технологического процесса их получения. Вместе с тем изучение кинетики термического разложения изучаемых композиций позволило определить, что добавки новолачного олигомера оказывают определенное термостабилизирующее действие на снижение скорости деструкции смешанных резольно-новолачных композиций. Прочность коксовых остатков полученных композиций также существенно увеличивается по сравнению с исходными системами.*

**Ключевые слова:** *пена, пенопласт, фенолформальдегидная смола, вулканизация, технология, термовулканизат, резол, новолак, коксовый остаток.*

*A.I. Samatadze, I.V. Parakhin, A.S. Tumanov*

## **SOLID RESOL-NOVOLAK RESINS AND COMPOSITION ON THEIR BASED**

*The present article is devoted to receiving the combined polymers based on the mixed resol-novolak resins. As a result of the carried-out researches technological properties (viscosity, cured and other) of the combined polymers on the basis of the mixed resol-novolak compositions and also their heat resistance were determined. It is shown that introduction of novolak oligomer in composition on the based of solid resol resins leads to reducing the viscosity of the composition that simplifies carrying out technological process of their receiving. This fact greatly simplifies the technological process. At the same time, studying of kinetics of thermal decomposition of studied compositions has allowed to identify that additives of novolak oligomer have certain*

*thermostabilizing effect on decrease in speed of destruction of the mixed resol-novolak compositions. Durability of the carbon residue of the received compositions also significantly increases in comparison with initial systems.*

**Keywords:** *foam, phenolic resin, vulcanization, technology, thermo-vulcanized rubber, resol, novolak, carbon residue.*

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

## **Введение**

В последнее время широкое распространение в различных областях авиационной и космической промышленности нашли пеноматериалы на основе фенолформальдегидных олигомеров (фенольные пенопласты). Основные показатели таких материалов – прочностные, электрические, теплофизические и т. д. – могут меняться в очень широких пределах благодаря, главным образом, их регулируемой плотности – от тяжелых до сверхлегких пен [1].

Существует два основных типа фенолформальдегидных пенопластов: резольные и новолачные пены. Наиболее высокими значениями прочности и теплостойкости (при низкой удельной плотности), которые являются приоритетными характеристиками в авиационной и космической промышленности, обладают композиции, полученные на основе резольных типов фенолформальдегидных олигомеров, образующих при структурировании разветвленную и сшитую макроструктуру [2–8].

Недостатком всех пластмасс на основе резольных олигомеров, в том числе и пенопластов (пенопласты марок ФРП, Пенорезол, Резопен Виларес и др.), является их повышенная жесткость, снизить которую возможно за счет введения линейных или слабозветвленных соединений – например новолачных фенольных олигомеров [8–11].

Возможность получения совмещенных полимеров на основе смешанных резольно-новолачных композиций базируется в основном на активности взаимодействия метилльных групп резолов с водородом фенольных ядер в новолачных олигомерах, а не между собой [11–18].

Несмотря на то, что сам факт использования таких смешанных резольно-новолачных композиций известен сравнительно давно [19, 20], только в последнее время появилась информация о разработке и практическом использовании смешанных резольно-новолачных фенольных композиций для получения новых типов пенопластов,

названных разработчиками «пенопластами нового поколения» – пенопласты марок РНП и Полиноволак.

В связи с тем, что указанные фенопласты получены на основе «низковязких» (жидких) фенольных олигомеров представляло интерес рассмотреть свойства резольно-новолачных полимерных композиций, полученных на основе сухих (твердых) типов олигомеров.

Таким образом, целью данной работы является исследование возможности получения совмещенных полимеров на основе смешанных резольно-новолачных композиций.

В ходе работы определяли:

- оптимальное количество введенного новолачного олигомера в сухой резольный олигомер;
- влияние введения новолачного олигомера на технологические свойства – в частности на вязкость полученных резольно-новолачных композиций;
- физико-механические характеристики продуктов карбонизации полимеров на основе смешанных резольно-новолачных композиций, а также изучали кинетику термического разложения полученных резольно-новолачных композиций.

### **Материалы и методы**

Для получения смешанных резольно-новолачных композиций выбраны промышленно выпускаемые сухие фенолформальдегидные олигомеры резольного и новолачного типов. После измельчения в шаровой мельнице олигомеры смешивали в соотношении резол/новолак:

Условный номер смеси	Соотношение компонентов, % (объемн.)
1 .....	90:10
2 .....	80:20
3 .....	70:30
4 .....	60:40.

После смешения полученные композиции отверждали и вспенивали в замкнутых пресс-формах по следующему температурному режиму:

- 1 этап – размягчение композиции и переход ее в вязкотекучее состояние при 80–90°C;
- 2 этап – начало процесса разложения газообразователя и вспенивание композиции при 100–110°C;
- 3 этап – отверждение пенопласта при 150–200°C.

Плотность полученных исходных отвержденных образцов составляла 100–120 кг/м<sup>3</sup>.

Изучалось влияние различного количества добавок новолачного олигомера на кинетику и степень отверждения смешанных резольно-новолачных композиций, скорость термической деструкции отвержденных композиций, а также их прочностные характеристики после карбонизации при 950–1000°C в среде угольной засыпки.

Изучение скорости отверждения смешанных резольно-новолачных композиций рассматривалось по изменению их вязкотекучих характеристик на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком. Нагрузка на рычаг была выбрана из расчета скорости погружения шарика в испытуемых композициях.

### Результаты

Как показали результаты испытаний (рис. 1), введение новолачного олигомера смещает начало прохождения процессов плавления и отверждения резольно-новолачных композиций в сторону меньших температур. При этом процесс отверждения смешанных резольно-новолачных композиций начинается при меньших температурах по сравнению с «чистым» резольным олигомером. Однако при увеличении содержания новолачного олигомера свыше 30% заметно снижается скорость отверждения композиций, о чем можно судить по характеру наклона кривой нарастания вязкости. При содержании новолачного олигомера >30% также заметно снижается и степень сшивки отвержденных резольно-новолачных композиций.

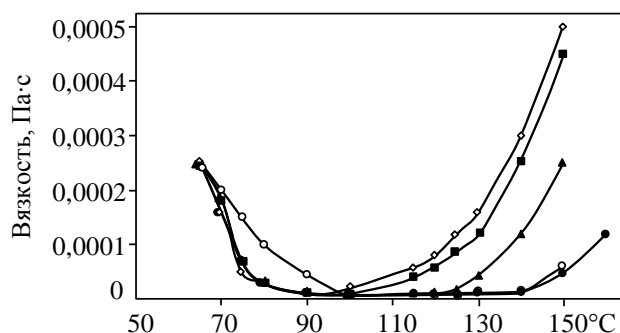


Рисунок 1. Влияние температуры на вязкость расплава резола (○) и резольно-новолачных композиций с содержанием новолачного олигомера 10 (◇), 20 (■), 30 (▲) и 40% (объемн.) (●)

На рис. 2 приведены результаты экстрагирования спиртом отвержденных смешанных резольно-новолачных композиций.

Изучение кинетики термического разложения изучаемых композиций позволило определить, что добавки новолачного олигомера оказывают определенное термостабилизирующее действие на снижение скорости деструкции смешанных резольно-новолачных композиций. На рис. 3 приведена скорость термической деструкции изуча-

емых композиций при нагреве до 800°C, определенная по возрастанию величины давления в замкнутой системе (вакуум  $10^{-1}$ ).

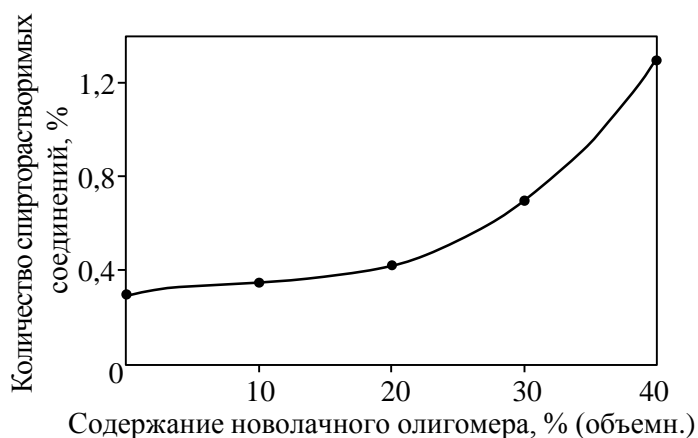


Рисунок 2. Количество экстрагируемых спиртосодержащих соединений от содержания новолачного олигомера

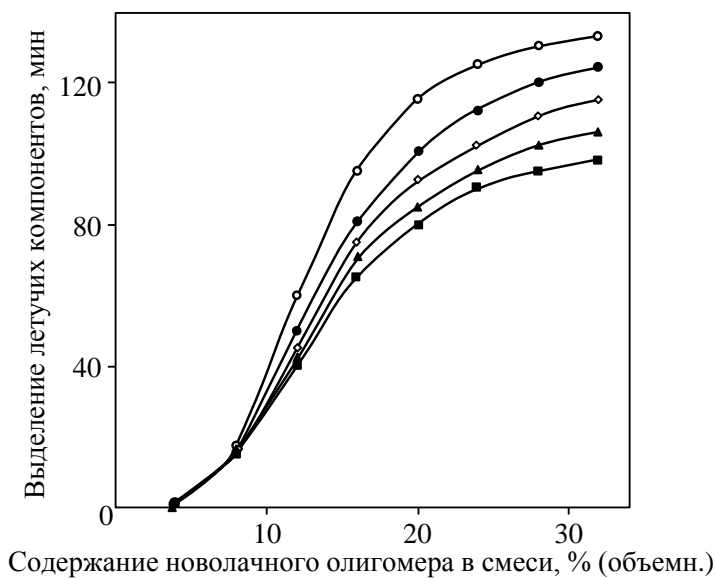


Рисунок 3. Скорость термической деструкции расплава резолы (○) и резольно-новолачных композиций с содержанием новолачного олигомера 10 (◇), 20 (■), 30 (▲) и 40% (объемн.) (●)

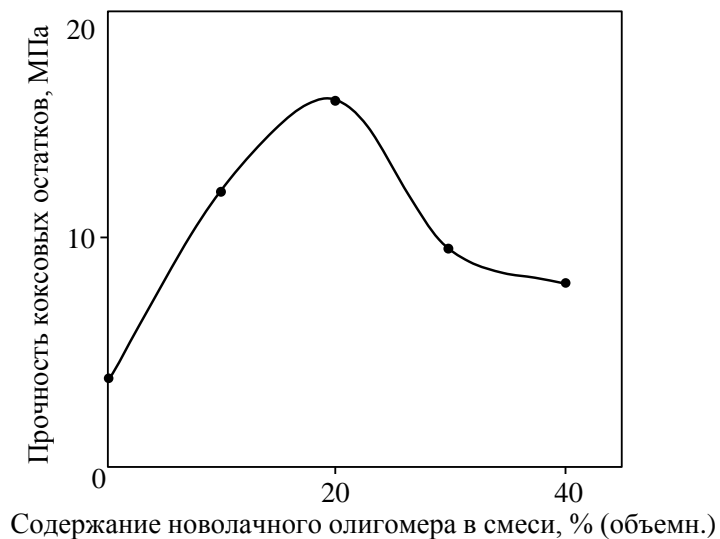


Рисунок 4. Термическая прочностная характеристика продуктов карбонизации полимеров

На рис. 4 приведена прочностная характеристика продуктов карбонизации полимеров на основе смешанных резольно-новолачных композиций после выдержки в течение 1 ч при температуре 1000°C в среде угольной засыпки.

### Обсуждение и заключения

В результате проведенных исследований получены совмещенные полимеры на основе смешанных резольно-новолачных композиций. Как видно из полученных результатов, наибольший эффект снижения вязкости достигается при сравнительно небольшом содержании новолачного олигомера. При этом, чем меньше его процентное содержание, тем ниже скорость термического разложения композиций.

Введение линейных цепей новолачного олигомера в резольные смолы, по-видимому, способствует «пластификации» отвержденных продуктов и снижению возникающих в них внутренних напряжений. В результате чего при высокотемпературном пиролизе (800–1000°C) не происходит характерного для всех жестких полимеров растрескивания.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены следующие закономерности.

1. Оптимальное соотношение резол/новолак в смеси резольно-новолачного олигомера составляет 90:10 и 80:20% (объемн.). Таким образом, оптимальные значения технологических и физико-механических параметров – у композиций с содержанием новолака до 20% (объемн.). Это связано с проявлением смесью «синергического» эффекта при небольших концентрациях новолака в смеси, а также со «стехиометрией» реакции – метилольные группы в резольном олигомере в процессе «вспенивания–отверждения» реагируют в первую очередь с водородом фенольных ядер, содержащихся в новолачном олигомере. При концентрации новолачного олигомера в смеси >20% (объемн.), метилольные группы начинают реагировать как с водородом фенольных ядер новолачного олигомера, так и между собой. Это приводит к увеличению молекулярной массы смеси, росту вязкости композиции, образованию дополнительных флуктуаций плотности, неравномерности вспененной структуры композиции и др. Все вышеперечисленные факторы существенно снижают технологические и физико-механические свойства полученных композиций.

2. Вязкость композиций при введении новолачного олигомера в количествах до 20% (объемн.) при протекании технологического режима «вспенивания–отверждения» снижается наиболее интенсивно, что, вероятнее всего, связано с низкой молекулярной массой образовавшейся смеси. Это существенно ускоряет технологический процесс «вспенивания–отверждения» резольно-новолачной смеси.

3. Изучение кинетики термического разложения полученных резольно-новолачных продуктов также показало, что минимальное количество летучих компонентов выделяется при наименьшем содержании новолачного олигомера в композиции, что, в первую очередь, связано с меньшей молекулярной массой образовавшегося полимера.

4. Исследование прочностных свойств коксового остатка полученных полимеров также показало, что наибольшей прочностью обладают композиции с содержанием новолачного олигомера до 20% (объемн.). Это связано с образованием наиболее упорядоченной сетки химических связей между резольным и новолачным олигомерами в процессе образования пенополимера и, следовательно, с образованием наиболее упорядоченной структуры пены.

Таким образом, в результате работы показана эффективность введения в композиции на основе сухих резольных смол добавок новолачного олигомера, позволяющих снизить вязкость смеси и одновременно увеличить прочность коксовых остатков. При дальнейших исследованиях целесообразно проведение ряда экспериментов по изменению жесткости резольно-новолачного полимера с содержанием новолачного олигомера до 20% (объемн.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее //Труды ВИАМ. 2013. №11. ст. 07 (viam-works.ru).
4. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
5. Seo J.H., Cha S.W., Kim H.B. Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate //Polym. Plastics Technol. Eng. 2009. V. 48. P. 351–358.

6. Neoh S.B., Azura A.R., Hashim A.S. Comparison of the Different Vulcanization Techniques of Styrene Modified Natural Rubber (SNR) as an Impact Modifier of Natural Rubber-Based High Impact Polystyrene (NRHIPS) //Polym. Plastics Technol. Eng. 2011. V. 49. P. 121–126.
7. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидное связующее для нового поколения материалов интерьера //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 265–272.
8. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers //Polymer Reviews. 2011. V. 50. №2. P. 144–177.
9. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi Batch Foam. Processing of Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 60. №1. P. 51–61.
10. Jorge R.M., Lopes L., Benzi M.R., Ferreira M.T., Gomes A.S., Nunes R.C.R. Thiol Addition to Epoxidized Natural Rubber: Effect on the Tensile and Thermal Properties //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №5. P. 330–341.
11. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты /Пер. с нем. М.: Иностранная литература. 1968. 345 с.
12. Догадкин Б.А. Вулканизационные структуры и их изменения при вулканизации, термомеханическом воздействии и утомлении вулканизатов //Химическая наука и промышленность. 1959. Т. 4. С. 420–426.
13. Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Сагомонова В.А., Николаева М.Ф. Новый многослойный уплотнительный материал ВТП-2П //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 32–34.
14. Sunil Jose T., Anoop Anand K. Joseph Rani. On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №7. P. 488–497.
15. Gao Jungang, Jiang Chaojie, Su Xiaohui Synthesis and Thermal Properties of Boron – Nitrogen Containing Phenol Formaldehyde Resin/MMT Nanocomposites //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №8. P. 544–552.
16. Xie Chan, Jia Zhixin, Jia Demin, Luo Yuanfang, You Changjiang. The Effect of Dy (III) Complex with 2-Mercaptobenzimidazole on the Thermo-Oxidation Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №9. P. 663–679.

17. Саматадзе А.И., Парахин И.В., Поросова Н.Ф., Туманов А.С. Получение феноло-каучуковых пенопластов методом «бессерной» вулканизации //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 49–52.
18. Парахин И.В., Туманов А.С. Фенольно-каучуковый пенопласт марки ВПП-4 //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 42–46.
19. Patel Hasmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M., Dixit Bharat C. Synthesis, Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins //International Journal of Polymeric Materials. 2009. V. 58. №11. P. 604–611.
20. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.

#### REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Starcev O.V., Deev I.S., Nikishin E.F. Svoystva polimernyh kompozitsionnyh materialov posle vozdeystviya otkrytogo kosmosa na okolozemnyh orbitah [Properties of polymer composites after exposure to outer space orbiting the Earth] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2012. №11. S. 2–16.
2. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Chemicals in aviation materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 3–4.
3. Tkachuk A.I., Grebeneva T.A., Chursova L.V., Panina N.N. Termoplastichnye svjazujushhie. Nastojashhee i budushhee [Thermoplastic binders. Present and Future] //Trudy VIAM. 2013. №11. St. 07 (viam-works.ru).
4. Vlasenko F.S., Raskutin A.E. Primenenie polimernyh kompozitsionnyh materialov v stroitel'nyh konstrukcijah [The use of polymer composite materials in building construction] //Trudy VIAM. 2013. №8. St. 03 (viam-works.ru).
5. Seo J.H., Cha S.W., Kim H.B. Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate //Polym. Plastics Technol. Eng. 2009. V. 48. P. 351–358.
6. Neoh S.B., Azura A.R., Hashim A.S. Comparison of the Different Vulcanization Techniques of Styrene Modified Natural Rubber (SNR) as an Impact Modifier of Natural Rubber-Based High Impact Polystyrene (NRHIPS) //Polym. Plastics Technol. Eng. 2011. V. 49. P. 121–126.
7. Zastrogina O.B., Shvec N.I., Postnov V.I., Serkova E.A. Fenolformal'degidnoe svjazujushhee dlja novogo pokolenija materialov inter'era [Phenol-formaldehyde binder

- for a new generation of interior materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 265–272.
8. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers //Polymer Reviews. 2011. V. 50. №2. P. 144–177.
  9. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi Batch Foam. Processing of Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 60. №1. P. 51–61.
  10. Jorge R.M., Lopes L., Benzi M.R., Ferreira M.T., Gomes A.S., Nunes R.C.R. Thiol Addition to Epoxidized Natural Rubber: Effect on the Tensile and Thermal Properties //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №5. P. 330–341.
  11. Gofman V. Vulkanizacija i vulkanizujushhie agenty [Vulcanization and curing agents] /Per. s nem. M.: Inostrannaja literatura. 1968. 345 s.
  12. Dogadkin B.A. Vulkanizacionnye struktury i ih izmenenija pri vulkanizacii, termomehanicheskom vozdeystvii i utomlenii vulkanizatorov [Vulcanization structures and their changes during curing, thermo-mechanical stress and fatigue vulcanizates] //Himicheskaja nauka i promyshlennost'. 1959. T. 4. S. 420–426.
  13. Sytyj Ju.V., Kisljakova V.I., Sagomonova V.A., Nikolaeva M.F. Novyj mnogoslojnyj uplotnitel'nyj material VTP-2P [Новый многослойный уплотнительный материал ВТП-2П] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4. S. 32–34.
  14. Sunil Jose T., Anoop Anand K. Joseph Rani. On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №7. P. 488–497.
  15. Gao Jungang, Jiang Chaojie, Su Xiaohui Synthesis and Thermal Properties of Boron – Nitrogen Containing Phenol Formaldehyde Resin/MMT Nanocomposites //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №8. P. 544–552.
  16. Xie Chan, Jia Zhixin, Jia Demin, Luo Yuanfang, You Changjiang. The Effect of Dy (III) Complex with 2-Mercaptobenzimidazole on the Thermo-Oxidation Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №9. P. 663–679.
  17. Samatadze A.I., Parahin I.V., Porosova N.F., Tumanov A.S. Poluchenie fenolokauchukovyh penoplastov metodom «bessernoj» vulkanizacii [Preparation of phenol-rubber foam method «bessernoy» vulcanization] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №3. S. 49–52.

18. Parahin I.V., Tumanov A.S. Fenol'no-kauchukovyj penoplast marki VPP-4 [Phenolic foam rubber stamps Runway 4] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №1. S. 42–46.
19. Patel Hasmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M., Dixit Bharat C. Synthesis, Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins //International Journal of Polymeric Materials. 2009. V. 58. №11. P. 604–611.
20. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.