

О.О. Ліпко, М.В. Бурмістр, Ю.М. Кобельчук, О.І. Михайлова, Л.І. Сула

НОВИЙ ТЕРМОРЕАКТИВНИЙ ВОДОРОЗЧИННИЙ ЗВ'ЯЗУВАЧ ДЛЯ ПРЕСМАТЕРІАЛІВ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Розроблено полімерний композиційний матеріал конструкційного призначення на основі нового зв'язувача та дискретного волокнистого наповнювача з хаотичною схемою армування, який має підвищений комплекс фізико-механічних та триботехнічних характеристик. У якості зв'язувача використана водорозчинна дифенілолпропанформальдегідна смола, отримана двостадійним синтезом: спочатку в умовах новолачної конденсації дифенілолпропану з формальдегідом в присутності кислотного каталізатору і надлишку фенольної складової, а потім в умовах резольної конденсації в присутності лужного каталізатора і надлишку формальдегіду. Смола являє собою рідину жовтого кольору із сухим залишком 43–45 мас.% з вмістом вільного фенолу менше 1 мас.%. Наповнювач – базальтові волокна українського виробництва з різною довжиною нарізки. Здійснені дослідження матриці методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі SPECORD 75 IR. Визначені реологічні властивості пресматеріалів, залежність їх в'язкості від температури, ступеня наповнення, довжини нарізки волокон, встановлені оптимальні технологічні параметри перероблення пресматеріалів. З метою визначення адгезійної взаємодії розробленого водорозчинного дифенілолпропанформальдегідного зв'язувача з базальтовим наповнювачем виготовлені модельні зразки і встановлено, що одержана полімерна матриця характеризується більшою міцністю і кращою адгезійною взаємодією з базальтовим волокном, в порівнянні з матрицею на основі раніше розробленої водорозчинної фенолоформальдегідної смоли. Визначені фізико-механічні і триботехнічні властивості розроблених матеріалів. Матеріал має високу екологічну безпеку та здатен працювати у високонавантажених вузлах тертя і агресивних середовищах замість імпортного текстоліту.

Ключові слова: полімерний композиційний матеріал, дифенілолпропанформальдегідний зв'язувач, базальтові волокна, екологічність, міцнісні властивості.

Вступ

В даний час висуваються все більш жорсткі умови як до експлуатаційних характеристик, так і до екологічної безпеки полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Забезпечення комплексу необхідних властивостей нових ПКМ досягається за рахунок отримання матриць з підвищеними фізико-механічними характеристиками [1], а також індивідуальних властивостей армуючих наповнювачів [2].

Метою дослідження є розробка ПКМ на основі екологічної терморективної фенольної матриці та мінерального базальтового дискретного волокнистого наповнювача вітчизняного виробництва, які мають більш високу екологічну безпеку при виробництві і при експлуатації, ніж у існуючих фенольних композиційних матеріалів.

У попередніх дослідженнях з метою ство-

рення малотоксичної феноло-формальдегідної смоли (ФФС) для композиційних матеріалів була розроблена методика одержання водорозчинної феноло-формальдегідної смоли (ВФФС) з вмістом вільного фенолу до 1 мас.% та формальдегіду до 1,1 мас.% двостадійним синтезом – шляхом конденсації фенолу з формальдегідом спочатку в умовах новолачної конденсації в присутності кислотного каталізатора, а потім в умовах резольної конденсації у присутності лужного каталізатора [3]. Наявність в ФФС залишкового фенолу приводить при виробництві ПКМ на їх основі до забруднення робочих приміщень та навколишнього середовища, тому актуальність дослідження обумовлена необхідністю заміни фенолу (II клас токсичності) в синтезі ФФС за рахунок використання в якості фенольної складової дифенілолпропану (ДФП) (III клас токсичності), що дозволяє одержати смолу з кра-

щими екологічними властивостями, яка відповідає сучасним вимогам та забезпечує вищі експлуатаційні характеристики.

Матеріали та методи

Розроблені полімерні композиційні матеріали на основі екологічної терморективної смоли, яка не містить вільного фенолу, та мінерального базальтового дискретного волокнистого наповнювача вітчизняного виробництва.

В якості зв'язувача використана водорозчинна дифенілолпропанформальдегідна смола (ВДФПФАС), яка одержана двостадійним синтезом малотоксичної водорозчинної фенолоформальдегідної смоли (ВФФС). Для синтезу ВДФПФАС використовували:

Бісфенол А (4,4'-дигідрокси-2,2-дифенілпропан, дифенілолпропан технічний), $C_{15}H_{16}O_2$, хімічна речовина, яка зазвичай має вигляд гранул білого кольору (1–2 мм). Температура кипіння $220^{\circ}C$, температура плавлення $157^{\circ}C$, молярна маса 228,29 г/моль, густина $1,20 \text{ г/см}^3$, розчинність у воді низька. Розчиняється у спирті, ацетоні, бензолі, етері, крижаній оцтовій кислоті.

Формалін – водний розчин формальдегіду $НСНО$, масова частина формальдегіду – 37,3%, „ч.д.а.” ДСТ 1625-89.

На першій, новолачній, стадії на 1 моль ДФП було взято 1,16 моля формальдегіду у вигляді 37,3%-ного розчину формаліну і 0,17 мл концентрованої хлоридної кислоти. Для кращої гомогенізації суміші додатково вводили 100 мл води. Суміш нагрівали до кипіння і витримували 30 хв, потім охолоджували до $80^{\circ}C$ і поступово додавали у вигляді 45%-ного розчину 0,4 моля гідроксиду натрію, підтримуючи температуру в інтервалі $75\text{--}80^{\circ}C$. Реакційна маса переходить в однорідний однофазний стан. Другу порцію формальдегіду додавали у вигляді 37,3%-ного формаліну у кількості 1,37 моля на 1 моль ДФП. Реакційну суміш нагрівали до $70^{\circ}C$ і витримували при цій температурі 3 год. Одержали однорідну рідку смолу жовтого кольору із сухим залишком 43–45 мас. %.

В якості волокнистого базальтового наповнювача використовувались базальтові волокна вітчизняного виробництва марки РБР-1 (ТУ У В.2.7-26.8-34323267-002:2009).

Сухий залишок і час гелеутворення зв'язувачів визначали згідно ДСТ 901-78.

Дослідження зразків полімерних матриць здійснювалось методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі SPECORD75IR, Німеччина.

Термогравіметричний аналіз зразків одержаних полімерних матриць виконували з використанням дериватографа TGAQ50, Shimadzu Corporation, Японія. Зразки були отверджені в умовах, подібних гарячому пресуванню ПКМ та

подрібнені.

Препреги ПКМ виготовляли просочуванням розчином зв'язувача базальтового волокна (БВ) з довжиною нарізки 12, 20, 30, 50, 70 мм, кількість якого відповідала ступеню наповнення 70, 75, 80 мас.%, та подальшим сушінням при кімнатній температурі до вмісту леткої фракції 3–3,5 мас.%. Стандартні зразки ПКМ одержували гарячим пресуванням при температурі 150, 170, $180^{\circ}C$, питомому тиску 15, 20, 25 МПа і витримування матеріалу у пресформі 1,5; 2; 3 хв/мм товщини зразка.

Випробування стандартних зразків здійснювались у відповідності до ДСТів для пластмас: ударна в'язкість згідно з ДСТ 4647-80, межа міцності при статичному вигині згідно з ДСТ 4648-81, межі міцності при стисненні згідно з ДСТ 4651-82, теплостійкість за Мартенсом згідно з ДСТ 21341-75, щільність згідно з ДСТ 15139-69, водопоглинання за ДСТ 4650-80. Щільність відпресованих зразків ПКМ визначалась методом гідростатичного зважування згідно з ДСТ 15139-69.

Для вивчення адгезійної взаємодії в системі полімерна матриця – наповнювач були виготовлені модельні зразки – мікропластики, які є базальтовими нитками, що просочені зв'язувачем, з подальшим його отвердженням при температурі $160 \pm 10^{\circ}C$. Приблизна кількість зв'язувача на волокні ~ 45 мас.%. Випробування модельних зразків виконувались на розривній машині FP-10.

Коефіцієнт тертя та масовий знос одержаних матеріалів визначали за допомогою машини тертя СМТ-1 (ТУ 25.06.813) при швидкості ковзання 0,3 м/с та питомому тиску 2,5 МПа, що відповідає умовам роботи у важконавантажених вузлах тертя.

Вивчення процесу отвердження дифенілолпропанформальдегідного зв'язувача (ДФПФАЗ) у складі композиційних матеріалів з дискретним волокнистим базальтовим наповнювачем з хаотичною схемою армування виконувалось методом ротаційної віскозиметрії на пластометрі ППР-1 (згідно з ДСТ 15882-84). Досліди виконувались за наступних умов: використана пресформа № 1, швидкість обертання ротора 0,05 об./хв, температура пресування $170^{\circ}C$, тиск пресування – 25 МПа.

Обговорення результатів

Одержання ВДФПФАС двостадійним синтезом

Двостадійним синтезом було одержано низьку ВДФПФАС з різною кількістю луку (4, 5, 6, 8, 10 г NaOH на 1 еквівалент гідроксильних груп ДФП). Фізико-хімічні властивості цих смол у порівнянні з водорозчинною фенолоформальдегідною смолою (ВФФС) наведені у табл. 1.

Таблиця 1

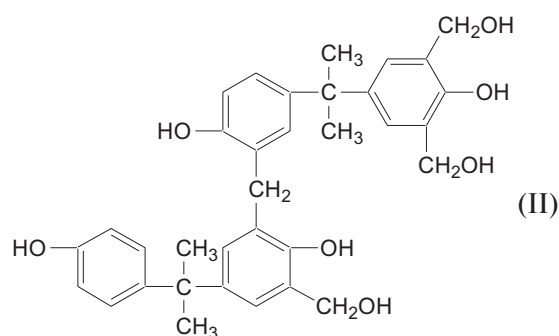
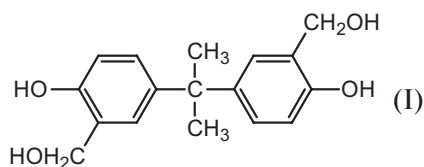
Фізико-хімічні властивості дифенілолпропанформальдегідних смол з різною кількістю луѓу

Марка смоли	Кількість NaOH на 1 еквівалент HO-груп, г	Сухий залишок, мас.%	Вміст луѓу, мас.%	Вміст формальдегіду, мас.%	Вміст метилольних груп, мас.%		В'язкість за ВЗ-4 при 20°C, с	Час желатинізації при 150°C
					у смолі	у сухому залишку		
ВДФПФАС-4	4	42,3	0,75	0,98	10,3	24,3	75	84
ВДФПФАС-5	5	43,0	1,18	0,50	8,9	20,7	69	76
ВДФПФАС-6	6	41,6	1,52	0,51	8,4	20,2	69	66
ВДФПФАС-8	8	43,4	2,13	0,69	11,6	26,7	50	56
ВДФПФАС-10	10	45,5	2,44	0,85	9,0	19,8	63	54
ВФФС	5	49,6	1,61	3,50	10,8	20,8	37	78

Усі смоли на основі ДФП і формальдегіду, крім ВДФПФАС-4, – рідини жовтого кольору з в'язкістю, яка зменшується зі збільшенням кількості луѓу у реакційному середовищі (75–50 с за ВЗ-4 при 20°C), із сухим залишком 42–45 мас.%, вмістом формальдегіду менше 1 мас.% і вмістом метилольних груп у перерахунку на сухий залишок 20–26 мас.%. Час желатинізації смол при 150°C зменшується зі збільшенням кількості луѓу у реакційній суміші, а, значить, і у смолах.

Смола ВДФПФАС-4, яка була одержана із застосуванням 4 г NaOH на 1 еквівалент гідроксильних груп (співвідношення у молях HO:NaOH 1:0,1), при охолодженні розшаровується, оскільки явно недостатньо гідроксиду натрію для розчинення метилольних похідних ДФП у водному середовищі.

Кріоскопічним методом шляхом розчинення у диметилсульфоксиді була визначена молекулярна маса залишку, яка складає 361. Виходячи з цього, а також з вмісту метилольних груп у сухому залишку, можна приблизно визначити хімічний склад олігомеру. За нашими припущеннями, він складається з речовин I (молекулярна маса 288; CH₂OH=21,5%) та II (молекулярна маса 588; CH₂OH=20,4%) у співвідношенні 0,76:0,24.



За результатом одержаних фізико-хімічних властивостей ВДФПФАС, які синтезовано з різною кількістю луѓу, для подальших досліджень обрано ВДФПФАС-8 (в подальшому ВДФПФАС), оскільки вона має оптимальні технологічні характеристики.

Дослідження фізичних властивостей ВДФПФАС

ІЧ-спектри сухого залишку ДФПФАС та ВФФС наведені на рис. 1.

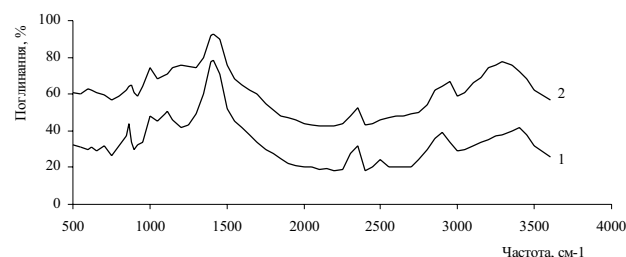


Рис. 1. ІЧ-спектри висушених смол: 1 – ВФФС; 2 – ВДФПФАС

Спектри смол, виходячи з їх хімічної природи, дуже схожі. На них спостерігаються такі піки поглинання: 1410 см⁻¹ – характерні для деформаційних коливань зв'язків HO-груп у фенолах; 3200–3400 см⁻¹ « валентні коливання асоційованих HO-груп; 2900–2947 см⁻¹ – валентні коливання CH₂-груп; 1000–1175 см⁻¹ – валентні коливання зв'язків CO первинних спиртових гідроксилів та фенольних гідроксилів; 865–878 см⁻¹ – деформаційні коливання зв'язків CH в ароматичних сполуках.

Для порівняння термостабільності дифенілолпропанформальдегідної та феноло-формальдегідної смол методом ДТА виконувався термогравіметричний аналіз. Термогравіметричні криві вказаних смол наведені на рис. 2.

Результати досліджень показують, що смола на основі ДФП до температури 350°C є більш термостабільною, ніж смола на основі фенолу. При більш високих температурах смола на основі фенолу проявляє більш високу термостабільність, що пов'язано з більшою її ароматичністю.

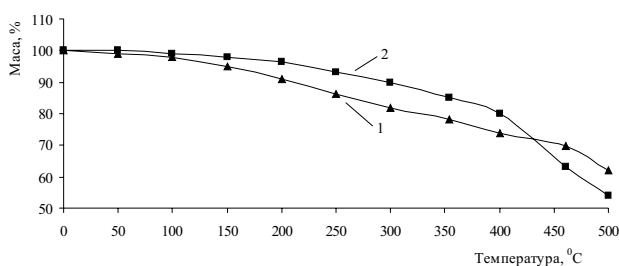


Рис. 2. Дані термогравіметричного аналізу отверджених смол: 1 – ВФФЗ; 2 – ВДФПФАС

Дослідження умов армування дифенілолпропанформальдегідної матриці базальтовим дискретним волокнистим наповнювачем

Метою даного дослідження була розробка ПКМ на основі синтезованої ВДФПФАС, яка армувалась дискретним волокнистим базальтовим наповнювачем з хаотичною схемою армування. На цій стадії вивчались термодинамічні характеристики розчину зв'язувача і поверхні базальтового волокна, адгезійна взаємодія системи поверхонь полімерна матриця-волокнистий базальтовий наповнювач. Стадія процесу нанесення зв'язувача на поверхню волокнистого наповнювача супроводжується протіканням на межі розділу зв'язувач-наповнювач низки фізичко-хімічних явищ, до яких відносяться змочування, адсорбція і адгезія рідкого зв'язувача до поверхні волокна.

БВ відносяться до групи волокон з високою поверхневою енергією, але такі поверхні, які спроможні добре змочуватися, легко адсорбують органічні сполуки, внаслідок чого на них утворюється моношар органічної речовини з низькою поверхневою енергією [4].

Методом Вільгельмі [5] визначено поверхневий натяг БВ, який склав 43,3 мН/м, та 44,4%-ного водного розчину зв'язувача – 41 мН/м. Вони мають близькі значення, що свідчить тільки про обмежене змочування.

З метою визначення адгезійної взаємодії розробленого водорозчинного дифенілолпропанформальдегідного зв'язувача (ВДФПФАЗ) з базальтовим волокнистим наповнювачем виготовлені модельні зразки з ВДФПФАЗ і ВФФЗ, результати випробувань яких на міцність при розтязі та відносне подовження наведені в табл. 2

Таблиця 2
Результати досліджень адгезійної взаємодії полімерної матриці з базальтовим наповнювачем

Вид зв'язувача	Міцність при розтязі, Н	Відносне подовження, %
Непросочена базальтова нитка	40	5,4
ВДФПАЗ	62	4,0
ВФФЗ	53	5,2

Встановлено, що максимальну міцність при розтязі та найменше відносне подовження мають модельні зразки, просочені ВДФПФАЗ, з чого можна зробити висновок, що отримана полімерна матриця характеризується найбільшою міцністю та найкращою адгезійною взаємодією з БВ у порівнянні з матрицею на основі ВФФЗ, яка розроблена у попередніх дослідженнях [6].

Дослідження реологічних властивостей препрегів полімерних композиційних матеріалів

На ротаційному віскозиметрі ППР-1 визначені пластично-в'язкі властивості і кінетика отвердження композиції на основі ВДФПФАЗ і базальтового волокнистого наповнювача (довжина БВ 12 мм, ступінь наповнення 75%). На рис. 3 наведені пластограми отвердження при 170°C і 140°C. Час пластично-в'язкого стану ($\tau_{пл}$) при 170°C складає 108 с, в'язкість (η) – 29 МПа·с, при 140°C – відповідно 228 с і 24 МПа·с.

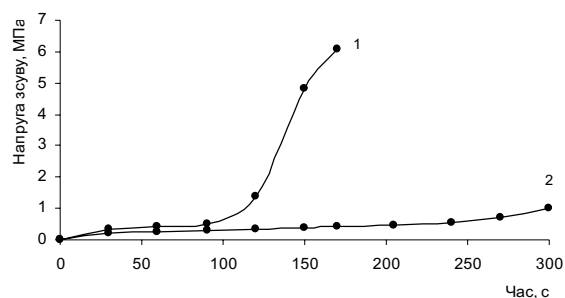


Рис. 3. Пластограми отвердження композицій на основі ВДФПФАЗ: 1 – температура отвердження – 170°C; 2 – температура отвердження 140°C

Наведений графік залежності $t_{пл}$ від температури в напівлогарифмічних координатах $\lg(1/\tau_{пл}), c^{-1} - 1/T10^3, K^{-1}$ (рис. 4) дозволяє розрахувати $\tau_{пл}$ при різних температурах: 140°C – 228 с; 150°C – 169 с; 160°C – 135 с; 170°C – 108 с; 180°C – 84 с.

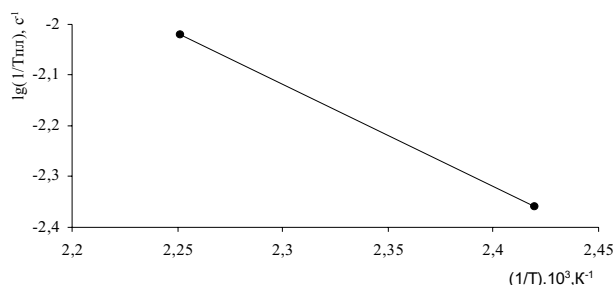


Рис. 4. Залежність часу пластично-в'язкого стану від температури

Отримані дані необхідні для визначення оптимальної температури завантаження матеріалу у пресформу при переробці препрегів ПКМ з дифенілолпропанформальдегідною матрицею.

Виявлено, що час отвердження її менше, ніж дослідженої раніш фенолоформальдегідної [6], тому була розрахована константа швидкості отвердження (К) дифенілолформальдегідної матриці відповідно [7] за формулою

$$K=2/(t_3-t_1) \cdot \ln(\tau_3-t_1)/(\tau_3-t_2),$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – значення напруги зсуву в моменти часу t_1, t_2, t_3 відповідно; t_1 – час, який знаходиться на початку підйому кривої отвердження; $t_2=(t_1+t_3)/2$; t_3 – час, коли напруга зсуву близька до τ_{max} . Вона дорівнює $0,04 \text{ с}^{-1}$, що значно більше, ніж для фенолоформальдегідної, для якої $K=0,01 \text{ с}^{-1}$.

Дослідження впливу складу та технологічних умов одержання на властивості полімерних композиційних матеріалів

Для визначення фізико-механічних, теплофізичних, триботехнічних властивостей ПКМ, які досліджувались, з препрегів отримували стандартні зразки гарячим пресуванням. Випробування стандартних зразків проводились у відповідності до ДСТВ для пластмас.

Досліджувався вплив ступеня наповнення ПКМ на його реологічні та фізико-механічні властивості. Для цього були виготовлені препреги на основі зв'язувача, який розроблювався, що містили 70 мас.%, 75 мас.% і 80 мас.% БВ з довжиною нарізки ($l_{БВ}$) 12, 20, 30, 50, 70 мм. Дослідження реологічних властивостей виконували за умов, подібних умовам гарячого пресування стандартних зразків.

З отриманих пластометричних кривих (рис. 5) визначено час пластично-в'язкого стану композицій на основі ВДФПФАЗ, а також композиції на основі ВФФЗ.

За результатом здійснених досліджень встановлено, що збільшення ступеня наповнення ПКМ не впливає на $\tau_{пл}$, який складає $\sim 110 \text{ с}$ та збільшує η від $14 \text{ МПа}\cdot\text{с}$ до $44 \text{ МПа}\cdot\text{с}$ при збільшенні ступеня наповнення ПКМ від 70 мас.% до 80 мас.%, η препрегу ПКМ на основі ВФФЗ складає $49 \text{ МПа}\cdot\text{с}$.

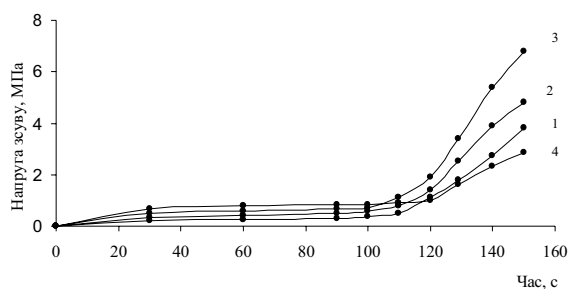


Рис. 5. Вплив ступеня наповнення полімерних композиційних матеріалів на пластометричні властивості препрегів на основі ВДФПФАЗ (1–3) та ВФФЗ (4): 1 – 70 мас.%; 2 – 75 мас.%; 3 – 80 мас.%; 4 – 75 мас.%

За результатом вивчення впливу ступеня наповнення ПКМ на кінетику отвердження препрегів (рис. 6) встановлено, що найбільше значення напруги зсуву має композиція зі ступенем наповнення 75 мас.%. При 80 мас.% напруга зсуву знижується, що пояснюється недостатньою кількістю зв'язувача. У композиції на основі ВФФС напруга зсуву найменша, що свідчить про нижчі міцнісні властивості фенолоформальдегідної матриці у порівнянні з дифенілолпропанформальдегідною.

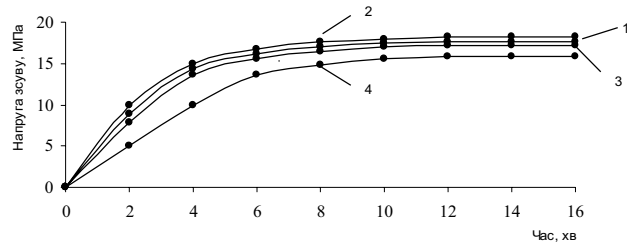


Рис. 6. Вплив ступеня наповнення полімерних композиційних матеріалів на кінетику отвердження препрегів на основі ВДФПФАЗ (1–3) та ВФФЗ (4): 1 – ступінь наповнення 70 мас.%; 2 – 75 мас.%; 3 – 80 мас.%; 4 – 75 мас.%

З метою встановлення оптимального складу ПКМ, який розроблювався, вивчено вплив ступеня наповнення базальтовим наповнювачем полімерної дтфенілолпропанформальдегідної матриці (табл. 3), та технологічних параметрів перероблення препрегів ПКМ на її основі: питомого тиску ($P_{пр}$) (табл. 4), температури пресування ($T_{пр}$) (табл. 5), часу витримання матеріалу у пресформі ($t_{вит}$) (табл. 6) на його властивості.

Здійснювались дослідження впливу довжини БВ на фізико-механічні властивості ПКМ (табл. 7) та реологічні властивості препрегів, для чого були виготовлені препреги ПКМ з $l_{БВ}$ 12, 20, 30, 50, 70 мм зі ступенем наповнення 75 мас.%, результати досліджень яких наведено на рис. 7.

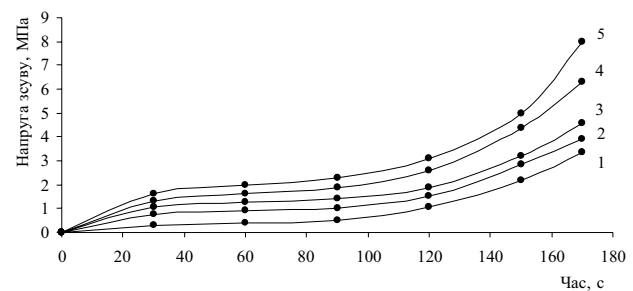


Рис. 7. Вплив довжини волокон наповнювача на пластометричні властивості препрегів ПКМ: 1 – довжина волокон наповнювача 12 мм; 2 – 20 мм; 3 – 30 мм; 4 – 50 мм; 5 – 70 мм

Таблиця 3

Результати досліджень впливу ступеню наповнення ПКМ базальтовим волокнистим наповнювачем на основі ВДФФАЗ

Умови виготовлення зразків	Ступінь наповнення, %	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Межа міцності, МПа, при		Теплостійкість за Мартенсом, °С	Водопоглинання, %	Щільність, кг/м ³	Коефіцієнт тертя	Масовий знос, мг/см ² ·км
			статичному вигину	стисненні					
R _{пр} – 25 МПа	70	151	160	122	> 295	0,32	1940	0,14	2,29
T _{пр} – 170 ⁰ С	75	168	178	135	>300	0,32	1990	0,15	2,28
t _{витр} – 20 хв	80	155	167	130	>300	0,36	2010	0,21	2,32
l _{БВ} – 12 мм	75 (ВФФЗ)	88	110	112	230	0,50	1995	0,32	3,25

Таблиця 4

Результати досліджень впливу питомого тиску пресування на властивості полімерного композиційного матеріалу

Умови виготовлення зразків	Питомий тиск, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Межа міцності, МПа, при		Теплостійкість за Мартенсом, °С	Водопоглинання, %
			статичному вигину	стисненні		
T _{пр} – 170 ⁰ С	25	168	178	135	> 300	0,32
t _{витр} – 20 хв	20	160	168	130	290	0,38
l _{БВ} – 12 мм	15	145	130	118	230	0,45

Таблиця 5

Результати досліджень впливу температури пресування зразків на властивості ПКМ

Умови виготовлення зразків	Температура пресування, °С	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Межа міцності, МПа, при		Теплостійкість за Мартенсом, °С	Водопоглинання, %
			статичному вигину	стисненні		
R _{пр} – 25 МПа	150	143	156	120	290	0,40
t _{витр} – 20 хв	170	168	178	135	> 300	0,32
l _{БВ} – 12 мм	180	167	178	136	> 300	0,32

Таблиця 6

Результати досліджень впливу часу витримки в пресформі при пресуванні зразків на властивості ПКМ

Умови виготовлення зразків	Час витримки в пресформі, хв/мм	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Межа міцності, МПа, при		Теплостійкість за Мартенсом, °С	Водопоглинання, %
			статичному вигину	стисненні		
R _{пр} – 25 МПа	1,5	140	150	110	270	0,42
T _{пр} – 170 ⁰ С	2,0	168	178	135	> 300	0,32
l _{БВ} – 12 мм	3,0	169	170	135	> 300	0,32

Таблиця 7

Результати досліджень впливу геометричних параметрів наповнювача на властивості ПКМ

Умови виготовлення зразків	Довжина волокон наповнювача, мм	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Межа міцності, МПа, при		Теплостійкість за Мартенсом, °С	Водопоглинання, %
			статичному вигину	стисненні		
R _{пр} – 25 МПа T _{пр} – 170 ⁰ С t _{витр} – 20 хв	12	168	178	135	>300	0,32
	20	180	196	148	>300	0,30
	30	220	244	211	>300	0,30
	50	225	240	235	>300	0,31
	70	220	232	230	>300	0,38

Однак, не дивлячись на зростання фізико-механічних властивостей ПКМ зі збільшенням довжини дискретних волокон наповнювача, не завжди можливо його застосування, зокрема, при виготовленні невеликих або складної конфігу-

рації деталей. Довга нарізка наповнювача призводить до дефектності виробів, оскільки при здійсненні реологічних досліджень виявлено збільшення в'язкості матеріалу при збільшенні довжини волокон дискретного наповнювача –

при збільшенні довжини волокон з 12 мм до 70 мм η збільшується з 29 до 130 МПа·с.

За результатами проведених досліджень визначено, що оптимальний комплекс фізико-механічних, теплофізичних, триботехнічних властивостей має ПКМ зі ступенем наповнення 75 мас.%, який отримувався при $P_{\text{пр}} = 25$ МПа, $T_{\text{пр}} = 170^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{виг}} = 2$ хв/мм товщини виробу.

Висновки

Розроблено ПКМ на основі ВДФПФАЗ, в якому відсутній вільний фенол, а вміст формальдегіду складає не більш 0,7 мас.%, з властивостями, які у порівнянні з властивостями ПКМ на основі ВФФЗ в залежності від довжини волокон наповнювача перевищують ударну в'язкість у 1,2–1,3 рази, межі міцності при статичному вигину – у 1,2–1,6 рази, стисненні – у 1,2–1,7 рази, водопоглинання – у 1,2–1,3 рази, коефіцієнт тертя – у 1,3–1,4 рази, теплостійкість за Мартенсом – на 50–70 $^{\circ}\text{C}$.

Властивості розробленого ПКМ відповідають вимогам до антифрикційного конструкційного матеріалу, який має високу екологічну безпеку та здатен працювати у високонавантажених вузлах тертя та агресивних середовищах замість імпортного текстоліту та інших ПКМ з гіршими характеристиками, які мають імпортні високоякісні компоненти у своєму складі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Reghunadhan Nair C.P. Advances in addition-cure phenolic resins // Progress in polymer science. – 2004. – № 29. – P.401-498.
2. Composites: A profile of the worldwide reinforced plastics industry. Markets and suppliers to 2005 / F. Trevor, C. Starr (research consultant) // Elsevier Science Ltd. – 1999. – 280 p.
3. Кобельчук Ю.М., Кучерук Ю.Н. Исследование влияния состава реакционной смеси на свойства водорастворимых фенолформальдегидных смол и использование их в качестве связующего для древесных пластиков // Вопр. химии и хим. технологии. – 2000. – № 1. – С.148-152.
4. Модификация водорастворимого фенолоформальдегидного связующего с пониженной токсичностью кремнийорганическими соединениями для конструкционных композиционных материалов / Мокиенко Р.Л., Бурми́стр М.В. Липко Е.А., Кобельчук Ю.М., Михайлова О.И. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 5. – С.156-161.
5. Связующее с пониженной токсичностью для конструкционных композиционных материалов на основе водорастворимых фенолоформальдегидных олигомеров, химически модифицированных кремнийорганическими соединениями / Мокиенко Р.Л., Бурми́стр М.В. Липко Е.А., Кобельчук Ю.М., Михайлова О.И. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 3. – С.94-98.
6. Конструкционные композиционные фенопласты с базальтовым волокнистым наполнителем / Липко Е.А., Бур-

ми́стр М.В., Кобельчук Ю.М., Михайлова О.И., Романова А.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С.55-59.

7. Киселева В.А., Соколов А.Д., Свиридов В.И. Расчет кинетических констант отверждения фенопластов по программам // Пластические массы. – 1979. – № 7. – С.41-42.

Надійшла до редакції 12.10.2015

NEW WATER-SOLUBLE THERMOSETTING ADHESIVE FOR PRESS MATERIALS

O.O. Lipko, M.V. Burmistr, Yu.M. Kobelchuk, O.I. Mikhaylova, L.I. Sula

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Polymeric composite material of construction purposes is developed which is based on a new water-soluble diphenylolpropane formaldehyde adhesive and discrete fiber filler with a chaotic design of reinforcing. This material is distinguished by enhanced complex of physical-mechanical and tribotechnical properties. A water-soluble diphenylolpropane formaldehyde resin is used as adhesive; it is received using a two-stage synthesis. In the first stage, the synthesis occurs under the conditions of novolak condensation of diphenylolpropane with formaldehyde in the presence of an acid catalyst and excess of phenolic component; in the second stage, the synthesis proceeds under the conditions of resole condensation in the presence of an alkaline catalyst and excess of formaldehyde. The resin is a light yellow liquid with the dry residual of 43 to 45% wt; the content of free phenol being less than 1% wt. The filler is basaltic fibers of Ukrainian production with different cutting length. The surface tension of adhesive and filler was determined. The matrix was explored by the method of infra-red spectroscopy. The rheological properties of press materials, the temperature dependence of their viscosity, the degrees of filling, and the cutting length of fibers were determined. The optimal technological parameters of the processing of press materials were ascertained. In order to evaluate the adhesive interaction of the developed water-soluble diphenylolpropane formaldehyde adhesive with basaltic filler, some pattern models were made; it was stated that the obtained polymeric matrix is characterized by a higher durability and enhanced adhesive interaction with basaltic fibers compared with a matrix on the basis of previously developed water-soluble diphenylolpropane formaldehyde resin. Some physical-mechanical and tribotechnical properties of the developed materials were determined. The material is characterized by high environmental safety; it is able to work in the high-loaded friction units in corrosive mediums instead of imported textolite.

Keywords: polymeric composite material; diphenylolpropane formaldehyde adhesive; basaltic fibers; ecological compatibility; strength properties.

REFERENCES

1. Reghunadhan Nair C.P. Advances in addition-cure phenolic resins. Progress in Polymer Science, 2004, vol. 29, pp. 401-498.
2. Starr T.F., Composites: a profile of the worldwide reinforced plastics industry, markets and suppliers: markets prospects to 2005. Elsevier Advanced Technology, Kidlington, Oxford, 1999. 280 p.
3. Kobelchuk Yu.M., Kucheruk Yu.N. Issledovanie vlianiya sostava reaktsionnoi smesi na svoystva vodorastvorimyykh fenoloformaldegidnykh smol i ispol'zovanie ikh v kachestve svyazuyschego dl'a drevesnykh plastikov [Investigation of the influence of reaction mixture composition on the properties of water-soluble formaldehyde resins and the use of them as an adhesive agent for wood plastics]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2000, vol. 1, pp. 148-152. (in Russian).
4. Mokienko R.L., Burmistr M.V., Lipko E.A., Kobel-

chuk Yu.M., Mikhaylova O.I. Modifikatsiya vodorastvorimogo fenoloformaldegidnogo svyazuushchego s ponizhennoi toksichnost'yu kremniyorganicheskimi soedineniyami dl'a konstruktsionnykh kompozitsionnykh materialov [Modification of water-soluble phenol-formaldehyde binder with low toxicity by silicon-organic component for constructional composite materials]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2005, vol. 5, pp. 156-161. (in Russian).

5. Mokienko R.L., Burmistr M.V., Lipko E.A., Kobelchuk Yu.M., Mikhaylova O.I. Svyazuushchee s ponizhennoi toksichnost'yu dl'a konstruktsionnykh kompozitsionnykh materialov na osnove vodorastvorimykh fenoloformaldegidnykh oligomerov, khimicheskii modifitsirovannykh kremniyorganicheskimi soedineniyami [Binder low toxicity for composite materials on the basis of water-soluble phenol-formaldehyde oligomers which are chemically modified by silicon organic compounds]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 3, pp. 94-98. (in Russian).

6. Lipko O.O., Burmistr M.V., Kobelchuk Yu.M., Mikhaylova O.I., Romanova A.V. Konstruktsionnye kompozitsionnye phenoplastiki s basaltovym voloknistym napolnitelem [Construction composite phenoplasts with basalt fibrous filler]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 3, pp. 55-59. (in Russian).

7. Keiselova V.A., Sokolov A.D., Sviridov V.I. Raschet kineticheskikh constant otverzhdeniya phenoplastov po plastogrammam [The calculation of kinetic constants of phenoplasts baking]. *Plasticheskie Massy*, 1979, vol. 7, pp. 41-45. (in Russian).