

УДК 532.783

Н. А. Кропотова, О. Е. Сторонкина, А. А. Разумов

ТЕРМОТРОПНЫЙ МЕЗОМОРФИЗМ ЛЕГИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ФЕНОПЛАСТОВ

THERMOTROPIC MESOMORPHISM OF DOPED PHENOPLASTS

Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,
кафедра физики и теплотехники, 153040 Иваново, пр. Строителей, д. 33

Исследовано проявление термотропного мезоморфизма в фенопластах, легированных кристаллическим наполнителем – гексаметилентетрамином (ГМТ). Кристаллизация фенолформальдегидной смолы происходит в определенном температурном интервале: от температуры плавления до температуры стеклования. Нагревание изученных образцов вызывало появление сферолитных структур (доменов), число которых с повышением температуры росло, а их размеры слабо увеличивались. В переменном электрическом поле обнаружены новые структурные образования с крестообразными включениями наподобие цилиндрических доменов в жидких кристаллах с положительной диэлектрической анизотропией. Изучены температурные зависимости краевого угла и проводимости смол. Введение кристаллического наполнителя повышает износостойкость и механическую прочность абразивного инструмента, в производстве которого используются смолы.

Ключевые слова: термореактивные композиты, сферолитные структуры, домены, полимеризация, проводимость, краевой угол.

Manifestation of thermotropic mesomorphism in phenoplasts dopped with crystalline filler – hexamethylenetetramine (HMT) is investigated. Crystallization of phenol formaldehyde resin occurs in a temperature range from melting point to glass transition temperature. Heating of the studied samples caused the appearance of spherulitic structures (domains), the number of which grew with rising temperature, and their sizes slightly increased. In an alternating electric field new structural formations with crosswise inclusions like cylindrical domains in liquid crystals with positive dielectric anisotropy were found. Temperature dependences of contact angle and conductivity of resins were studied. Introduction of crystalline filler improves wear resistance and mechanical durability of abrasive tools, in which production resins are used.

Key words: thermojet composites, spherolit structures, domains, polymerization, conductivity, contact angle.

Единственную большую группу полимеров, не способных кристаллизоваться, образуют сильно сшитые термореактивные смолы, к числу которых принадлежит, например, фенолформальдегидная смола [1]. Последняя широко применяется в производстве абразивного инструмента на бакелитовой связке. Для абразивного инструмента приоритетными являются физико-механические характеристики: твердость, прочность, износостойкость [2].

Смола связывает абразивные зерна друг с другом, превращая их в единый монолит. Насколько реализуются высокие механические (режущие) свойства зерен зависит от таких свойств связки-полимера, как прочность, жесткость, пластичность, ударная вязкость. Термореактивные связующие представляют собой смесь низковязких жидко-

стей и порошков, которые после «обволакивания» ими абразивных зерен вследствие нагревания за счет химических реакций превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу.

Легирование новолачных смол гексаметилентетрамином или уротропином приводит к отверждению смолы. С фенолом ГМТ образует молекулярный комплекс, кристаллическая структура которого орторомбическая и моноклинная. Введение ГМТ увеличивает твердость матрицы. Кристаллизация фенолформальдегидной смолы бакелита жидкого (БЖ), связующего фенольного порошкообразного (СФП), может происходить в определенном температурном интервале: от температуры стеклования до температуры плавления (новолачная смола без ГМТ).

Нами обнаружен обратный процесс: сначала СФП плавилось, затем кристаллизовалось. Дальнейшее повышение температуры приводило к стеклованию образца. БЖ при комнатной температуре находился в жидкофазном состоянии. В течение длительного времени при постоянной температуре БЖ стекловался, кристаллизация не наблюдалась. Нагревание образца до температуры ~ 100 °С (минимизация коэффициента динамической вязкости) вызывало появление сферолитных структур (доменов). При дальнейшем повышении температуры росло число доменов, а их размеры слабо увеличивались (рис. 1). Домены исчезали при температуре ~ 125 °С в момент затвердевания образца.

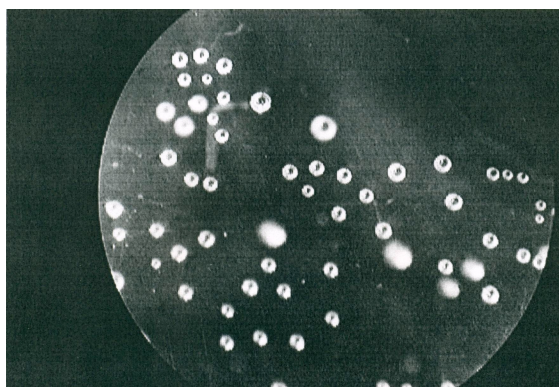


Рис. 1. Микрофотография сферолитных структур (доменов) в бакелите жидком, температура образца 102 °С

В работе обоснована методика экспериментального исследования, вытекающая из содержания задачи изучения электрооптических характеристик смол. Параметры электроконвективных (ЭК) доменов определялись с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и дифракции лазерного излучения (длина волны 640 нм) на системах доменов. Краевые углы измерялись с помощью бокового фотографирования капель смолы на подложке с последующим прямым измерением геометрии объекта компьютером. Смола, помещенная в сэндвич-ячейку с электропроводящим покрытием, укрепленную в термостоліке, обладала гомеотропной текстурой. При подключении к ячейке переменного напряжения от генератора ГЗ-109 наблюдался интересный эффект: число доменов на единице площади поверхности образца оставалось неизменным, зато размеры доменов увеличивались прямо пропорционально величине напряжения. Кроме того, происходило изменение текстуры доменов: общий фон текстуры становился более светлым, а структура доменов приобретала крестообразные включения наподобие цилиндрических доменов в жидких кристаллах с положительной диэлектрической анизотропией (рис. 2).

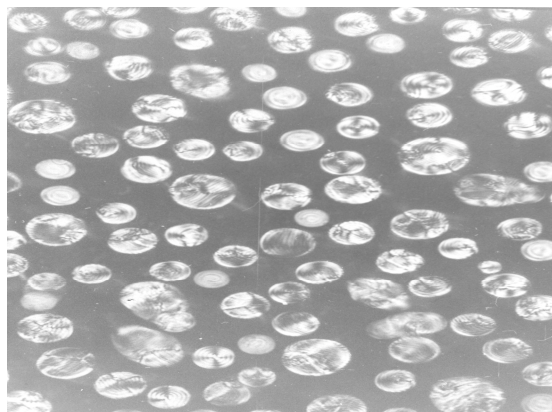


Рис. 2. Электроконвективные (ЭК) домены в БЖ ($V = 25$ В, $\nu = 30$ Гц)

Полезно проследить поведение увлажнителя, порошкообразного связующего при нагревании методом микроскопической термографии. На рисунке 3 представлено поведение увлажнителей зерна: БЖ-3 заводского изготовления (ОАО «Карболит»), тот же бакелит с удаленной конденсационной водой и пониженным содержанием свободного фенола – БЖ-3 (ОВ) + (ОФ). Третий образец также имел пониженные содержания свободного фенола и воды (аналог второго образца) с добавлением кремнийсодержащего препрета «Пента» – БЖ-3 (ОВ) + (ОФ) + Пента.

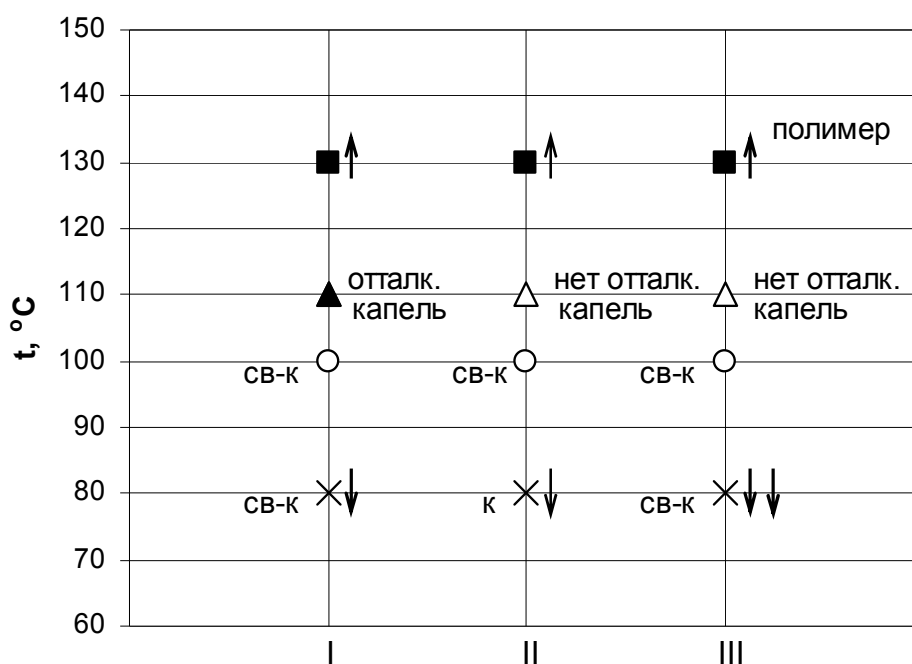


Рис. 3. Поведение образцов БЖ-3 при нагревании:
I – БЖ-3, II – БЖ-3 (ОВ) + ОФ, III – БЖ-3 (ОВ) + ОФ + Пента

Как следует из рис. 3, при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ вязкость всех трех образцов уменьшается (вертикальные черточки, опущенные вниз). Заводской образец имел светло-коричневый

оттенок (СВ-К), второй образец был коричневым, третий имел цветовое сходство с первым образцом. При температуре 100 °С все образцы имели одинаковые цветовые оттенки (СВ-К). При 110 °С в первом образце происходило отталкивание капель (действие паров воды и свободного фенола в герметичной ячейке). Во втором и третьем образцах, где были удалены свободные вода и фенол, отталкивания капель не наблюдалось. При температуре 130 °С во всех образцах стала увеличиваться вязкость, начался процесс полимеризации.

У СФП и БЖ, находящихся в жидком состоянии, измерены в широком температурном интервале проводимость образцов, углы смачивания. Ход графиков температурных зависимостей указанных физических величин во многом сходен (рис. 4 и 5) и указывает на наличие структурных преобразований, происходящих в образцах и связанных с химическими реакциями.

Исходя из основного назначения БЖ, изучены температурные зависимости краевых углов θ , характеризующие смачивание БЖ с постоянным содержанием свободной воды (~12 %, типичной для российских производителей резолы). На рисунке 4 показаны графики этих зависимостей для БЖ с содержанием фенола: 1 – 9,5 %; 2 – 9,1 %; 3 – 5,7 %; 4 – 9,9 %.

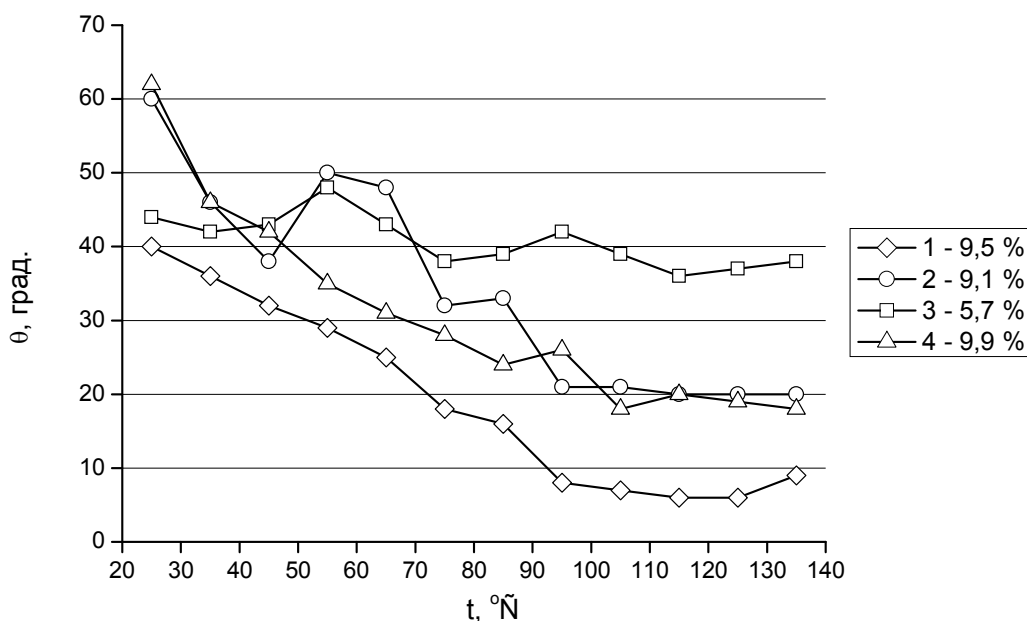


Рис. 4. Температурная зависимость краевых углов $\theta(t)$ жидкого бакелита с различным содержанием фенола

Испытания отрезных кругов, изготовленных по одинаковой технологии с применением БЖ-3, показали, что износостойкость выше у инструмента, сформованного на резолы с большей массовой долей фенола – адгезионные связи прочнее.

Температурные зависимости краевого угла жидкого бакелита коррелируют с температурными зависимостями удельного сопротивления резолы (рис. 5).

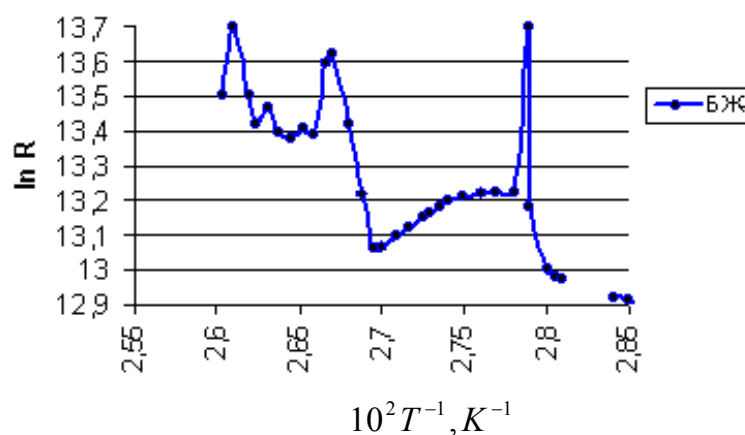


Рис. 5. Зависимость $\ln R$ от обратной температуры T : $\ln R(T^{-1})$

Вообще, российским резолам присущи кривые $\theta(t^0)$ и $R(t^0)$, имеющие по 5—6 экстремумов, говорящих о присутствии в БЖ различных включений растворителей: воды, бензилового спирта и т. п. При соответствующих температурах происходит кипение этих жидкофазных включений, что нарушает гомогенность пленки бакелита, обволакивающей зерно, а также ухудшает структуру матрицы абразивного инструмента и резко снижает его механические характеристики. Процесс кипения, происходящий в бакелите, зафиксирован с помощью видеомикросъемки (рис. 6).

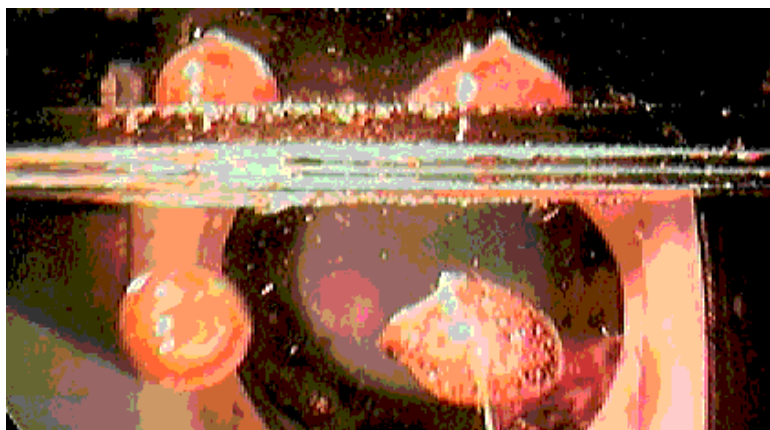


Рис. 6. Видеосъемка кипения воды в бакелите жидком при 100 °С

Таким образом, исследованы некоторые физико-химические характеристики фенолформальдегидной смолы, влияющие на механические свойства матрицы абразивного инструмента. Обнаружен термотропный мезоморфизм у смол, легированных кристаллическим наполнителем – уротропином и рядом сульфатов. Его признаками являются ЭК-домены, возникающие в переменном электрическом поле, слабая анизотропия показателя преломления вещества.

~~~~~

Идентификация режимов электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости проведена по четырем признакам : виду пороговых кривых, оптической картине, характеру движения частиц примесей и характеру модуляции проходящего света. Такая неустойчивость соответствует режиму осциллирующей кривизны ориентации молекул.

#### **Список использованной литературы**

1. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты. М. : Химия, 1978. 288 с.
2. Гаршин А. П., Федотова С. М. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства : учеб. пособие / под общ. ред. А. П. Гаршина. СПб. : Изд-во Политех. ун-та, 2008. 1010 с.

*Поступила в редакцию 19.09.2012 г.*