

О. В. ИЛЬИНА, Ю. В. ПОКОНОВА, Д. Б. ШУЙСКИЙ,
М. С. ОЛЕЙНИК

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ

В ходе эксплуатации на полимерные материалы действуют многие факторы, которые вызывают изменения их физико-механических свойств, делающие невозможным дальнейшее использование этих материалов. В работах [1, 2] охарактеризовано влияние температуры на долговечность и процессы структурирования поликонденсационного материала, полученного из сланцевых фенолов, фурфурола и тиокола. Этот материал был использован в качестве связующего, а органическим наполнителем служили гранулы сополимера стирола и дивинилбензола.

В публикуемом сообщении описываются изменения свойств этого материала под действием γ -излучения. Наполненный кварцевой пылью и нефтяным асфальтитом он исключительно устойчив при γ -излучении в дозе до $8 \cdot 10^9$ рад и под условным названием ральфен рекомендован в качестве клея в зоне активности [3]. Ни один из известных клеевых материалов при такой дозе не сохраняет своих свойств. С другой стороны, в научной литературе мало сведений о наполненных реактопластах, которые содержат активный органический наполнитель, участвующий в процессах структурирования не только за счет реакций функциональных групп, но и за счет подвергающейся радиолитической связанной воды.

γ -Излучением воздействовали на компаунды, которые были выдержаны на воздухе в течение незначительного времени (8 сут), и компаунды со сформировавшимися свойствами, что позволяло определить вклад радиолитической воды, общее содержание которой в процессе структурирования альтина меняется.

Альтин получали из водорастворимых суммарных фенолов [4], состав которых соответствовал ТУ 38-30914-78, фурфурола квалификации 'чистый' и тиокола марки 1 (ГОСТ 12812-72), которые брали в равных долях [1, 2] и отверждали 3% полиэтиленполиамина (ТУ 602594-70). Наполнитель — гранулы набухшего в воде сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащие кислотные и основные функциональные группы; размер гранул 0,3—1,2 мм, влажность 44%, степень наполнения 50%.

Поскольку облучение дозами до $3 \cdot 10^6$ Дж/кг (~ 300 рад) не вызывало вздутий, вспучиваний и нарушений целостности компаундов, его влияние прослеживали по изменению физико-механических свойств, которое наиболее существенно с практической точки зрения. Кроме того, структуру полимера исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), чтобы установить наличие долгоживущих «захваченных» радикалов. Оказалось, что в случае свежеприготовлен-

Изменение физико-механических свойств свежеприготовленных компаундов под влиянием γ -облучения

Показатель	Доза, Дж/кг $\cdot 10^4$					
	0	76,9	0	139	0	208
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	7,76 \pm 0,14	7,77 \pm 0,14	11,38 \pm 0,24	11,21 \pm 0,23	14,05 \pm 0,63	14,00 \pm 0,62
Плотность, г/см ³	1,1747 \pm 0,0022	1,1736 \pm 0,0030	1,1757 \pm 0,0017	1,1754 \pm 0,026	1,1757 \pm 0,014	1,1768 \pm 0,021
Содержание золь-фракции	48,5 \pm 0,4	48,6 \pm 0,4	37,6 \pm 0,4	37,5 \pm 0,6	—	—

Примечание. Средние данные по пяти образцам.

ных компаундов (табл. 1) использованные дозы не влияют на структуру альтина: прочность, плотность и содержание золь-фракции остались прежними.

Специфика связующих материалов, получаемых из сланцевых фенолов, заключается в том, что из-за многокомпонентного состава [4] период их формирования довольно продолжителен. При этом в связующем материале образуются локальные зоны, в которых деструктурирующие процессы протекают одновременно со структурированием. Поэтому при длительном структурировании из-за неоднородностей структуры увеличивается разброс результатов измерений (повышается вариационный коэффициент) [5]. Исходя из этого в каждом опыте испытывали по десять образцов со сформировавшейся структурой, а влияние облучения оценивали по изменению вариационного коэффициента K — отношения среднего квадратичного отклонения от среднего арифметического, отнесенного к среднему арифметическому результатов измерений [5].

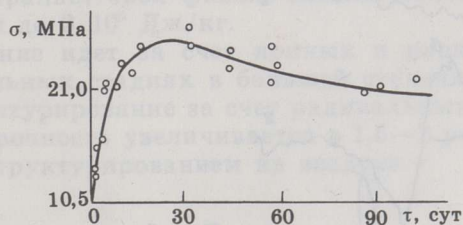


Рис. 1

Изменение разрушающего напряжения σ при ускоренном структурировании альтинового компаунда при температуре 65 °С в зависимости от времени τ

Перед испытанием образцы в течение 14—16 сут выдерживали в термошкафу при температуре (65 \pm 5) °С, поскольку известно [2], что при повышении температуры от 20 до 65 °С порядок реакции структурирования составляет от 1,64 \pm 0,10 до 1,72 \pm 0,09 [2], то есть структурирование при (65 \pm 5) °С в течение 14—16 сут эквивалентно формированию структуры при хранении на воздухе в нормальных условиях в течение 1,5—2 лет. Прочность альтиновых компаундов в процессе структурирования при 65 °С увеличивается (рис. 1) и через 14—16 сут достигает значений, приведенных в табл. 2. Судя по данным этой

таблицы, упрочнение структуры альтина в результате действия излучения малосущественно, однако незначительное (в пределах 5 %) отклонение среднего значения вариационного коэффициента K прочности облученных компаундов от соответствующих значений необлученных образцов свидетельствует об отсутствии какого-либо ускоренного старения полимера под действием выбранных доз.

Таблица 2

Изменение прочности сформированных альтиновых компаундов под влиянием γ -облучения

Показатель	Доза, Дж/кг 10^4 *			
	0	121—138	199—200	252—303
Прочность на сжатие, МПа	$23,39 \pm 0,90$	$26,77 \pm 2,49$	$25,58 \pm 3,76$	$26,92 \pm 2,69$
Вариационный коэффициент прочности K	$3,83 \cdot 10^{-2}$	$2,94 \cdot 10^{-2}$	$4,64 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-2}$

* Для некоторых образцов доза 2 или 0,24 Вт/кг.

Процесс структурирования под действием γ -излучения в сформированных образцах, физико-механические свойства которых изменялись незначительно, исследовали ЭПР-спектрометрией (рис. 2). Облучение вызывает образование радикалов. В облученных образцах ионные реакции затухают и структурирование идет за счет радикальных процессов.

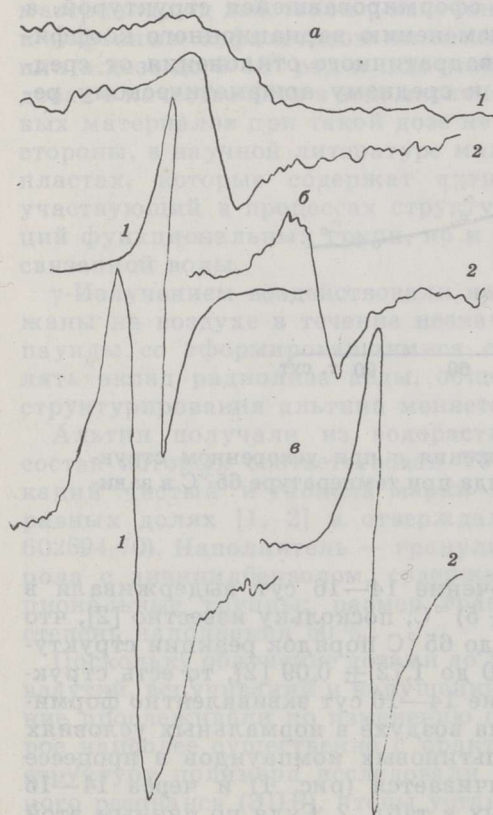


Рис. 2
ЭПР-спектры: *a* — наполнитель (гранулы сополимера стирола с дивинилбензолом) исходный (1) и спустя 24 ч после облучения дозой до $1,4 \cdot 10^6$ Дж/кг (140 Мрад) (2); навеска 0,04 г, амплитуда 100 э, усиление $1 \times 0,8$; *б* — отвержденный алтын исходный (1) и спустя 2 ч после облучения дозой до $1,21 \cdot 10^6$ Дж/кг (121 Мрад) (2); навеска 0,03 г, амплитуда 100 э, усиление $1 \times 0,8$ (1) и $1 \times 0,2$ (2); *в* — альтиновый компаунд исходный (1) и спустя 0,5 ч после облучения дозой до $3 \cdot 10^6$ Дж/кг (300 Мрад) (2); навеска 0,02 г, амплитуда 70 э, усиление 1×1 (1) и $0,1 \times 1$ (2)

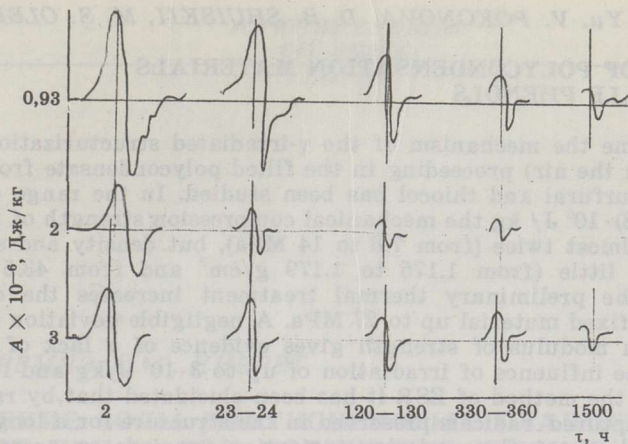


Рис. 3
ЭПР-спектры облученных алкиновых компаундов

Кинетика изменения интенсивности ЭПР-спектров в зависимости от поглощенной дозы (рис. 3) свидетельствует о наличии «захваченных» радикалов, которые вследствие эффекта клетки Франка-Рабиновича сохраняются в структуре длительное время.

Увеличение прочности на 10 % при дозе облучения $0,62 \cdot 10^6$ Дж/кг и на 25 % при дозе $1,2 \cdot 10^6$ Дж/кг образцов, погруженных в воду, говорит о продолжающемся процессе структурирования, в котором участвуют продукты радиолиза воды. В последнем случае испытуемые образцы были предварительно выдержаны на воздухе в течение 3—24 сут, а потом хранились в воде в течение 53—83 сут до начала испытаний.

Итак, даже при наличии активного органического наполнителя, содержащего значительное количество связанной воды, поликонденсационное связующее из сланцевых фенолов и фурфуrolа весьма долговечно и сохраняет свои физико-механические свойства и после поглощения дозы до $3 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Структурирование идет за счет ионных и радикальных реакций, причем на начальных стадиях в большей степени имеют место первые. В воде структурирование за счет радикальных реакций превалирует, при этом прочность увеличивается в 1,5—2 раза по сравнению с радиационным структурированием на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильина О. В., Поконова Ю. В., Шуйский Д. В. Прогнозирование долговечности поликонденсационных материалов из сланцевых фенолов // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 1. С. 83—87.
2. Поконова Ю. В., Ильина О. В., Хренов Н. А. Кинетика структурирования алкинового компаунда // Библиографический указатель ВИНТИ «Депонированные научные работы». 1986. № 7. С. 108.
3. Поконова Ю. В. Алкины — новые продукты сланцехимии. — Л., 1982.
4. Поконова Ю. В., Файнберг В. С. Сланцехимия. Итоги науки и техники. Т. 10. Технология органических веществ: — М., 1985.
5. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. — М., 1978.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
23.9.88

DURABILITY OF POLYCONDENSATION MATERIALS FROM OIL-SHALE PHENOLS

For the first time the mechanism of the γ -irradiated structurization processes (in water and in the air) proceeding in the filled polycondensate from total oil-shale phenols, furfural and thiocol has been studied. In the range of absorbed doses $(6.77-2.08) \cdot 10^6$ J/kg the mechanical compression strength of polycondensate increases almost twice (from 7.8 to 14 MPa), but density and soluble part content change little (from 1.175 to 1.179 g/cm³ and from 43.5 to 37.5 %, respectively). The preliminary thermal treatment increases the compression strength of the fixed material up to 27 MPa. A negligible deviation (about 5 %) of the variation modulus of strength gives evidence of a lack of accelerated ageing under the influence of irradiation of up to $3 \cdot 10^6$ J/kg and its power up to 2 Wt/kg. By the method of ESR it has been elucidated that by radiation the formation of 'captured' radicals preserved in the structure for a long time takes place. The γ -radiation-influenced structurization proceeds on account of ionic and radical reactions. At the initial stage the former are predominating. In water, structurization due to the latter prevails. At the same time, the strength increases by a factor of 1.5-2 in comparison with the radiation structurization in the air.

It has been established that polycondensates from total oil-shale phenols are of high durability even in the presence of an active water-containing filler by preserving their strength properties. They may be used as binders in the extreme conditions in the zone of activity. Simplicity of preparation, low price, possibility of fixing water-containing fillers and radiation stability make the binders from oil-shale phenols superior to other organic binders.

Lensoviet Leningrad Institute of Technology