

ЕЩЁ ОДИН ПУТЬ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДА КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ – КАРБАЗОЛА

Н.М. Ровкина, Т.Г. Воросова

Томский политехнический университет, г. Томск

С целью получения пропиточных составов для улучшения свойств абразивных кругов на керамической связке нами исследована модификация ряда фенольных смол 1,2-эпокси-3-(9'-карбазолил)-пропаном (ЭКП) и эпоксидной смолой ЭД-16. В результате исследований установлена возможность модификации новолачных фенолформальдегидных смол ЭКП и предложена методика для проведения модификации. Показано, что основе модификации лежит реакция фенольных гидроксильных групп смолы с эпоксидной группой ЭКП. Полученные по разработанной методике продукты модификации смол СФ-112, СФ-170, СФ-010, СФ-1810 и СФ-1807 ЭКП использованы в композициях для пропитки абразивных кругов. Работоспособность пропитанных кругов при шлифовании колец подшипников возрастает в 2,5–3 раза, а также снижается брак и повышается качество обрабатываемых поверхностей.

Общеизвестны прогнозы о легкодоступных месторождениях нефти и газа, но никто не опровергает данных о значительных запасах каменного угля – источника металлургического кокса для производства чёрных металлов [7] и многих ценных ароматических и гетероциклических соединений, в том числе и карбазола, являющегося отходом коксохимических производств [8, 17]. Еще в 1910 г. в Германии на основе карбазола был начат промышленный синтез красителей, гербицидов и инсектицидов [17]. После открытия фоточувствительных свойств у полимеров карбазольного ряда проводятся интенсивные исследования способов получения и свойств поливинилкарбазолов, полученных полимеризацией 9-винилкарбазол (9-ВК) [18], а позднее и 1,2-эпокси-3-(9'-карбазолил)-пропана (эпоксикарбазолилпропан, ЭКП).

Карбазол выделяют из каменноугольной смолы, образуемой наряду с коксом и коксовым газом при коксовании каменных углей. Коксохимическая промышленность России занимает третье место на мировом рынке кокса. Например, по данным федеральной службы Госстатистики России, производство кокса в нашей стране за первое полугодие 2005 г. составило 16 млн т [11]. Исходя из объемов каменноугольной смолы, образуемой при производстве кокса, и содержания в ней карбазола, а также многих других не менее ценных компонентов потенциальный ресурс их может составлять от нескольких десятков тысяч до нескольких сотен тысяч тонн в год [8, 11]. Более полное выделение и использование должно способствовать улучшению экологической ситуации в регионах Российской Федерации с традиционно развитой коксохимической промышленностью – Алтай (ОАО «Алтай-Кокс», г. Заринск), Кузбасс («Кокс» – г. Кемерово, КМК и ЗСМК – г. Новокузнецк), Урал (ММК – г. Магнитогорск, НТМК – г. Нижний Тагил, «Уральская сталь» и «Мечел» – г. Челябинск) и в ряде других.

Результаты исследований в области химии карбазола нашли отражение в многочисленных статьях, научных отчётах и изобретениях, обобщены в монографиях [12, 16]. Анализ публикаций свидетельствует о привлекательности многих мономеров, олигомеров и полимеров с кар-

базолильными заместителями в качестве сырья или полупродуктов при создании материалов с полезными свойствами. Практическое применение результатов исследований позволит одновременно решать как экологическую задачу – утилизировать отходы коксохимического производства, так и экономическую – получать наряду с коксом другие полезные продукты, т.е. более полно и рационально использовать природное сырьё.

Эти исследования не потеряли своей актуальности, а возможности применения уже известных производных карбазольного ряда могут быть значительно шире. Подтверждением этому служат результаты наших исследований, имеющих целью модифицировать свойства новолачных фенолоформальдегидных смол с помощью ЭКП для получения пропиточных составов для абразивных кругов.

Благодаря своей полярности фенольные смолы обладают высокой адгезией и хорошо совмещаются с различными компонентами при создании широкого спектра полимерных композиционных материалов с присутствием им комплексом ценных технических свойств: прочность, хладо- и теплостойкость, водо- и атмосферостойкость, электроизоляционные свойства и хорошая перерабатываемость в изделия в сочетании с низкой стоимостью. Все выше сказанное способствовало использованию фенольных смол как в новых областях например, в ракетной технике и космонавтике, так и в традиционных электротехника, производство автомобилей и сельхозмашин, производство абразивных материалов [2, 7, 14]. Шлифовальные круги на фенольных связующих менее чувствительны к ударам, толчкам и сжатию, чем круги на керамической связке. Существенным преимуществом шлифовальных кругов на фенольных связующих является стойкость к действию высоких температур, так как разогрев в зоне резания при шлифовании может достигать 1000°C. Шлифовальные круги на керамической связке, благодаря высокой пористости, также широко используются для шлифования, однако они хрупкие. Для снижения хрупкости их пропитывают полимерными композициями на основе фенольных смол [7, 15]. Для снижения

температуры в зоне резания используются смазочно-охлаждающие жидкости, имеющие явно выраженный щелочной характер. Недостаточная щёлочестойкость фенольных смол приводит к быстрому разрушению абразивного инструмента.

Эффективным способом улучшения свойств фенолоформальдегидных смол является их модификация, в том числе и эпоксидными соединениями [9, 10]. Установлено, что, изменяя соотношение фенолоформальдегидной и эпоксидной компоненты, температуры, продолжительности и других условий их взаимодействия, можно существенно изменять адгезию, твёрдость, теплостойкость, щёлоче- и кислотостойкость, эластичность эпоксидно-фенолоформальдегидных композиций [9, 14].

С целью получения пропиточных составов для улучшения свойств абразивных кругов на керамической связке нами исследована модификация ряда фенольных смол 1,2-эпокси-3-(9'-карбазолил)-пропаном (ЭКП) и эпоксидной смолой ЭД-16. В качестве объектов химической модификации использованы новолачные смолы промышленного производства: СФ-112, СФ-170, СФ-010, СФ-1810 и СФ-1807 [14].

ЭКП получен из карбазола и эпихлоргидрина по известной методике [1] и представляет собой чистое индивидуальное вещество с температурой плавления 109–110°C. В результате ряда экспериментов нами установлена возможность модификации перечисленных выше фенольных смол ЭКП, найдены условия и предложена методика её проведения.

Методика модификации новолачных смол эпоксикарбазолилпропаном (ЭКП)

В пробирки из тугоплавкого стекла загружают навеску новолачной смолы и расчётное количество ЭКП, необходимое для достижения степени модификации 20, 40, 60 и 80 молн. %. Предварительными экспериментами показано, что взаимодействие новолачных смол с ЭКП в отсутствие катализатора не происходит даже при длительной выдержке при 160°C. Поэтому в пробирки добавляют также катализатор – триэтанолламин в количестве 5 % от массы новолачной смолы. Затем пробирки закрывают пробками и выдерживают при температуре 160±0,5°C до полного расходования ЭКП. Завершенность процесса контролируют тонкослойной хроматографией (ТСХ: сорбент – силуфол, элюент – бензол). По окончании реакции смолы извлекают из пробирок, измельчают, подвергают анализу.

Для выяснения участия фенольных гидроксильных групп новолаков при их взаимодействии с ЭКП нами определялось содержание этих групп в немодифицированных смолах и продуктах их модификации титриметрическим методом, основанным на взаимодействии фенолов со щелочами. В качестве индикатора используют 3,6-дихлор-1-нитрокарбазол, а в качестве титранта – 0,1N спиртовой раствор едкого кали. Для приготовления раствора гидроксида калия используют спирт, очищенный кипячением над щелочью с последующей отгонкой [5]. После установления титра раствора по фенолу взвешивают навески модифицированных и исходных смол, растворяют и титруют их спиртовым раствором КОН. Из-

быток щёлочи начинает взаимодействовать с индикатором, изменяя окраску раствора из жёлтой в розовую. Исходя из этих определений, рассчитывают содержание фенольных гидроксильных групп в процентах от их содержания в исходной смоле.

В табл. 1 приведены результаты определения фенольных гидроксильных групп для новолачной смолы СФ-170 до и после модификации ее ЭКП.

По мере возрастания степени модификации наблюдается увеличение продолжительности реакции до полного расходования ЭКП, а также повышение температуры размягчения и щёлочестойкости продуктов модификации, скорости их отверждения.

В табл. 2 приведены результаты модификации новолачных смол ЭКП при 160°C в присутствии 5 % триэтанолламина в качестве катализатора.

Продолжительность модификации контролируют методом ТСХ, а температуру размягчения определяют известным способом в капилляре. Щёлочестойкость изучают по потере массы навески образца смолы, взвешенной с точностью 0,0001 г, после выдерживания в 20 %-ном водном растворе едкого кали при комнатной температуре в течение 24 часов. Отверждение смол проводят при 160°C на латунном блоке после предварительного добавления к каждому образцу смолы 10 % уротропина. В табл. 2 приведены средние значения скоростей отверждения образцов из 5 определений. Результаты определения качественной растворимости показали, что уже при степени модификации 20 % смолы теряют растворимость в этаноле. Исходные смолы растворяются в ацетоне, метаноле, этаноле, изопропанол, диоксане, диметилформамиде и не растворяются в бензоле, циклогексане, хлористом метиле. Модифицированные смолы растворяются только в диметилформамиде и диоксане.

Полученные по разработанной методике продукты модификации новолачных смол СФ-112, СФ-170, СФ-010, СФ-1807, СФ-1810 ЭКП использованы для приготовления четырёх типов композиций. Первый тип (I): новолачные смолы СФ-112, СФ-170, СФ-010, СФ-1807, СФ-1810, предварительно модифицированные ЭКП со степенью модификации 0, 20, 40, 60 и 80 %; уротропин в количестве 10 % от массы смолы. Второй тип (II): новолачные смолы СФ-112, СФ-170, СФ-010, СФ-1807, СФ-1810, предварительно модифицированные ЭКП со степенью модификации 0, 20, 40, 60 и 80 %; уротропин в количестве 10 % от массы смолы; эпоксидная смола ЭД-16 в количестве, обеспечивающем соотношение новолачная смола: общий эпоксидный компонент = 1:1. Третий тип (III): немодифицированные новолачные смолы СФ-112, СФ-170, СФ-010, СФ-1807, СФ-1810; уротропин в количестве 10 %

Т а б л и ц а 1
Результаты определения фенольных гидроксильных групп для немодифицированной смолы СФ-170 и после её модификации эпоксикарбазолилпропаном

Эпоксикарбазолилпропан, молн. %	0	20	40	60	80
Содержание фенольных гидроксильных групп, %	100	78	56	36	16

Результаты модификации новолачных смол эпоксикарбазолилпропаном

Новолачная смола, г	Эпоксикарбазолилпропан, мольн. %	Продолжительность реакции, ч	Температура размягчения, °С	Скорость отверждения, с	Растворимость в щёлочи, %
СФ-112, 3	0		88	45	100
	20	2	89	55	70
	40	4	90	54	47
	60	6	91	71	25
	80	12	101	120	8
СФ-170, 3	0		79	25	100
	20	1	82	28	60
	40	2	85	26	35
	60	3	87	41	24
	80	10	92	76	16
СФ-010, 3	0		80	–	100
	20	2	88	–	79
	80	12	100	–	40
СФ-1807, 3	0		90	–	100
	20	2	94	–	100
	80	12	110	–	32
СФ-1810, 3	0		93	–	100
	20	2	94	–	88
	80	12	111	–	32

от массы смолы; ЭКП в количестве 20, 30, 60 и 80 % от массы смолы. Четвёртый тип (IV): немодифицированные новолачные смолы СФ-112, СФ-170, СФ-010, СФ-1807, СФ-1810; б) уротропин в количестве 10 % от массы смолы; рассчитанное количество ЭКП для достижения степени модификации 0 (без модификатора), ЭКП в количестве 20, 30, 60 и 80 % от массы смолы; эпоксидную смолу ЭД-16 в количестве, обеспечивающем соотношение новолачная смола: общий эпоксидный компонент = 1:1.

Из всех композиций готовят растворы 20 %-ной концентрации. Для композиций I и II типа в качестве растворителя использована смесь диметилформамид : этиловый спирт = 2 : 1, а для композиций III и IV типа – ацетон : изопропиловый спирт = 2:1 (по объёму).

Из растворов композиций получают плёнки и изучают их эластичность и щелочестойкость.

Эластичность плёнок определяют по шкале гибкости [4]. Для этого на полоски из алюминиевой фольги 7x150x0,11 мм методом погружения в раствор композиции наносят плёнки. Плёнки подсушивают на воздухе при комнатной температуре, затем отверждают при 160°С в течение 1 часа. Эластичность определяют путём многократного изгибания подложки с плёнкой толщиной 0,01 мм вокруг стержня диаметром 1,5 мм до нарушения ее целостности. Для каждой композиции эластичность плёнки вычисляют как среднее число изгибов в серии из 6 измерений.

Щелочестойкость плёнок оценивают по величине адгезии после выдерживания в щелочном растворе. Для определения адгезии используют метод решётчатого надреза [3]. Для этого на предварительно обезжиренные и высушенные стеклянные подложки размерами 75x25x2 мм методом полива из растворов композиций наносят плёнки толщиной 0,015±0,005 мм. Плёнки подсушивают на воздухе при комнатной температуре, затем

отверждают при 160°С в течение 1 часа. После охлаждения плёнок на них нарезают решётку из 100 квадратов с шагом 1x1 мм и выдерживают плёнки вместе с подложками в 10 %-ном растворе NaOH в течение 24 часов. Доля прочно сцепленных с подложкой квадратов (%), не вылетающих из решётки после выдержки плёнки в щёлочи, рассчитанная как среднее значение в серии из 6 измерений, служит оценкой щелочестойкости плёнок.

В табл. 3 приведены средние значения эластичности (число изгибов) и щелочестойкости плёнок, приготовленных из растворов четырёх типов композиций.

Полученными композициями (I–IV типов) пропитывают абразивные круги из эльбора на керамической связке. Пропитку проводят путём 12-часового погружения кругов в раствор композиции и последующего выдерживания в течение 15 мин в вибраторе. После пропитки круги подсушивают на воздухе и подвергают термообработке при 160°С в течение одного часа.

Испытание работоспособности кругов проводят в процессе шлифования внутренних колец подшипников 304/02 на станках Siag-50, 200/02 и 201/02 на станках BDE 25 APO в производственных условиях по типовой технологии.

Работоспособность кругов оценивают по числу обработанных колец до полного износа круга. В табл. 4 приведены усредненные результаты испытаний непропитанных и пропитанных кругов одной партии (в количестве 20-ти штук) разных типоразмеров и пористости. Для пропитки использованы композиции в виде растворов плотностью 0,95 г/см³ в этаноле смолы СФ-112, модифицированной 40 % ЭКП (I тип) или ЭКП и ЭД16 (II тип).

Результаты испытаний показали эффективность пропитки по всем параметрам: работоспособность кругов увеличивается в 2,5–3,5 раза, шероховатость уменьшается на 1–2 разряда, снижается брак по конусности из-за

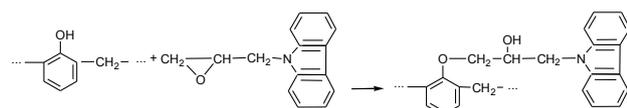
Таблица 3

Эластичность и щёлочестойкость плёнок, приготовленных из растворов четырёх типов композиций (I–IV)

Новолачная смола	Степень модификации, мольн. %	I тип		II тип		III тип		IV тип	
		Среднее число изгибов	Щелочестойкость, %						
СФ-112	0	22	0	22	0	22	0	22	0
	20	34	100	104	98	29	66	51	74
	40	84	100	137	99	25	92	102	90
	50	–	–	–	–	58	95	117	93
	60	46	100	18	100	7	100	34	98
СФ-170	0	7	0	7	0	7	0	7	0
	20	14	100	85	60	7	43	23	53
	40	39	100	96	98	11	80	63	67
	50	–	–	–	–	21	90	82	74
	60	23	100	36	100	7	96	30	76
СФ-010	0	4	0	4	0	4	0	4	0
	20	26	100	91	80	4	89	46	50
	50	–	–	–	–	27	95	72	73
	80	1	100	2	100	7	97	6	85
СФ-1807	0	7	53	7	60	7	60	7	60
	20	25	0	126	75	12	95	52	69
	50	–	–	–	–	27	96	103	72
	80	1	0	1	100	7	100	4	84
СФ1810	0	7	0	7	0	7	0	7	0
	20	29	100	126	36	15	50	60	16
	50	–	–	–	–	21	90	78	59
	80	1	100	2	100	6	100	3	100

неравномерного износа кругов, при этом не обнаружено даже единичных случаев прижогов.

В результате проведенных исследований установлено возможность модификации ряда новолачных смол эпоксикарбазолилпропаном. Показано, что в предложенных условиях основное направление взаимодействия – химическая реакция фенольных гидроксильных групп смолы с эпоксидной группой ЭКП:



При этом в структуре смолы образуются простые эфирные связи, которые устойчивы в щелочных средах. При увеличении степени модификации возрастает со-

держание углеводородной составляющей в смоле, в результате чего уменьшается её полярность, а значит, и гидрофильность. Влиянием этих факторов объясняется, по видимому, понижение растворимости модифицированных смол в щёлочи [6]. Введение в структуру смолы громоздкого эпоксикарбазолильного заместителя естественно отражается на повышении продолжительности отверждения смол по мере возрастания степени их модификации. Например, для орто-новолачной смолы СФ-170 время отверждения меньше, чем для СФ-112, в силу большей реакционной способности орто-новолаков [14]. Зависимость эластичности смол от степени модификации имеет вид кривых с максимумом. Для композиций типа I и II этот максимум достигается при 40 % степени модификации, а для композиций типа III и IV максимум при-

Таблица 4

Результаты заводских испытаний абразивных кругов из эльбора

№	Характеристики абразивных кругов из эльбора	Типы обрабатываемых колец	Работоспособность кругов из эльбора
1.	Л1 ПП 8x10x3 П06 СТ 2К, непропитан.	200/2	1310
2.	Л1 ПП 8x10x3 П06 СТ 2К, пропитан. композ. I типа	200/2	4100
3.	Л1 ПП 10x12x3 П08 СТ 2К, непропитан.	201/02	900
4.	Л1 ПП 10x12x3 П08 СТ 2К, пропитан. композ. I типа	201/02	2300
5.	Л1 ПП 17x18x6 П08 СТ 2К, непропитан.	304/02	1060
6.	Л1 ПП 17x18x6 П08 СТ 2К, пропитан. композ. II типа	304/02	3900

ходится на 50 % - ную степень модификации. Изменение эластичности смол в ходе модификации связано с изменением гибкости цепей [13]. Причиной пониженной эластичности композиций III и IV типа является, скорее всего, неполное взаимодействие эпоксидной группы ЭКП и фенольных гидроксидов новолаков. При введении ЭКП адгезионная прочность велика даже при небольших степенях модификации (композиции I и III), в то время как у композиций, содержащих эпоксидную смолу, адгезионная прочность увеличивается более плавно. При введении в новолачную смолу ЭКП отношение углерод/кислород (C/O), являющееся мерой полярности смол [6], возрастает сильнее, чем при введении эпоксидной смолы. Новолачные смолы, модифицированные ЭКП в составе композиций для пропитки абразивных кругов из эльбора способствуют повышению работоспособности кругов и качества обрабатываемых деталей, а потому могут быть рекомендованы для практического применения в процессах шлифования.

Таким образом, результаты данного исследования подтверждают возможность реализации ещё одного направления практического применения карбазола (в виде его эпоксипроизводного), расширяя пути для утилизации отходов коксохимии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. А.с. 486014 ССР МКИ С0701 27/68. Способ получения 1,2-эпокси-3-(9'-карбазолил)-пропана и его галоидпроизводных // И.П. Жеребцов, Н.М. Ровкина, В.П. Лопатинский, Т.П. Катеринич. Заявлено 10.05.72. Опубл. 30.09.75. Бюлл. № 35.
2. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты / Пер. с нем. М.: Химия, 1978. 288 с.
3. ГОСТ 15140-78*. Материалы лакокрасочные. Метод определения адгезии.
4. ГОСТ 6806-73*. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности плёнок при изгибе.
5. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 402 с.
6. Дринберг А.Я. Технология плёнкообразующих веществ. Л.: Госхимиздат, 1955. 367 с.
7. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе / Перевод с англ. М.: Химия, 1983. 271 с.
8. Литвиненко М.С., Носалевич П.М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. Харьков:Металлургиздат, 1962. 567 с.
9. Николаев А.Ф., Тризно М.С. Взаимодействие эпоксидных смол с новолаками при повышенных температурах // Пластические массы. 1967. № 6. С. 28–30.
10. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / Пер. с нем. Л.: ГНТИХЛ, 1962. С. 507–520.
11. Рудыка В.И. Реалии с производством и потребностями в коксе и коксующихся углях на современном этапе развития металлургии // Кокс и химия. 2006. № 1. С. 2–4.
12. Сулягин В.М. Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2003. 448 с.
13. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 54–73.
14. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. М.: Химия, 1985. 560 с.
15. Фальковский М. Руководство по способу пропитки керамических кругов спиртовыми растворами бакелита. М.: ЦНИИЛМАШ, 1938. 47 с.
16. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. Новосибирск: Наука, Сиб. издат. фирма РАН, 1995. 534 с.
17. Фрейденберг В. Химия карбазола. Гетероциклические соединения. М.: ИИЛ, 1953. Т. 3. С. 231–269.
18. Clemo G.K., Perkin W.H. // J.Chem Soc. 1924. Vol. 125. P. 1804–1814.

The phenol resin series modification by 1.2-epoxy-3-(9'-carbazolyl)-propane (ECP) and ED-16 epoxy resin was investigated in order to develop the impregnating solution to improve the properties of abrasive disks on a ceramic sheaf. The ECP novolak phenol-formaldehyde resins possibility of modification is established, and the modification technique is offered as a result of the research.

It is s that the reaction of phenolic hydroxyl groups of resins with the epoxide group of ECP is in the base of modification. The ECP SF-112, SF-170, SF-010, SF-1810 and SF-1807 resins products of modification, obtained by means of the elaborated technique are used in the impregnating solution for abrasive disks. The working capacity of impregnated disks increases 2,5–3 times when grinding ball-bearing rings. The processed surfaces quality rises, while the spoilage decreases.

Key words: waste of by-product-coke chemistry – carbazole, phenolic, modification of polymer, epoxy-carbazolylpropane, impregnating composition, elasticity, alkali resistance, el'bor borazon abrasive disks, working capacity at grinding.