

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Т. В. Соловьева, Э. Т. Крутько, И. Н. Прокопчук

Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а  
Белорусский государственный технологический университет  
E-mail: chamber@tut.by

**Реферат:** Получены имидосодержащие олигомерные композиции, обладающие повышенными прочностными и адгезионными свойствами, более высокой термостабильностью по сравнению с немодифицированными КФО.

**Ключевые слова:** карбаминоформальдегидная смола (КФС), модификатор, имидосодержащие олигомеры, адгезионная прочность, термостабильность.

Материалы, полученные на основе карбаминоформальдегидных и фенолоформальдегидных олигомеров, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1]. Это обусловлено низкой стоимостью исходного сырья, его доступностью, простотой технологического процесса получения и переработки в изделия.

Одним из важнейших свойств, при использовании данных олигомеров, является их адгезионная прочность. Адгезионное взаимодействие обеспечивает способность жестких сетчатых полимеров к большим обратимым деформациям в адгезированном состоянии, в несколько раз превосходящем их разрывные деформации в свободном соединении. Кроме того, адгезионное взаимодействие с полимером оказывает влияние на состояние поверхности подложки и на ее деформационно-прочностные свойства. Межфазные молекулярные силы определяют кинетику релаксационных процессов, что в конечном итоге определяет долговечность адгезивных соединений. Разумеется, проблемы прочности адгезионных соединений не исчерпываются вопросом о межфазных молекулярных силах. Адгезионная прочность зависит от многих факторов: от наличия полярных групп,

от вязкости олигомеров, надмолекулярной структуры молекулы олигомера, также следует учитывать возможность каталитических реакций. Материал подложки, который определяет структурные особенности покрытий, оказывает заметное влияние на адгезионные свойства олигомера. Следует отметить, что адгезионные связи с подложкой возникают не на стадии образования сетки, а при взаимодействии метилольных групп олигомера с активными центрами субстрата.

Отвердителями карбамидоформальдегидных олигомеров служат вещества, снижающие рН водного раствора смолы. Для отверждения на холоде используют, как правило, органические и минеральные кислоты. Для отверждения при нагревании также могут применяться органические кислоты, однако чаще применяются кислые соли, которые снижают рН за счет гидролиза в водной среде, характерного для карбамидоформальдегидных олигомеров и взаимодействия со свободным и слабосвязанным формальдегидом с выделением свободной кислоты. Применяют соли аммония (хлорид аммония), являющиеся более мягкими отвердителями, чем минеральные кислоты.

В качестве основного объекта исследования использована карбамидоформальдегидная смола марки КФ-НФП (ТУ 13-5747575-14-14-89), которая представляет собой продукт поликонденсации карбамида и формальдегида в присутствии кислых и щелочных катализаторов (табл. 1).

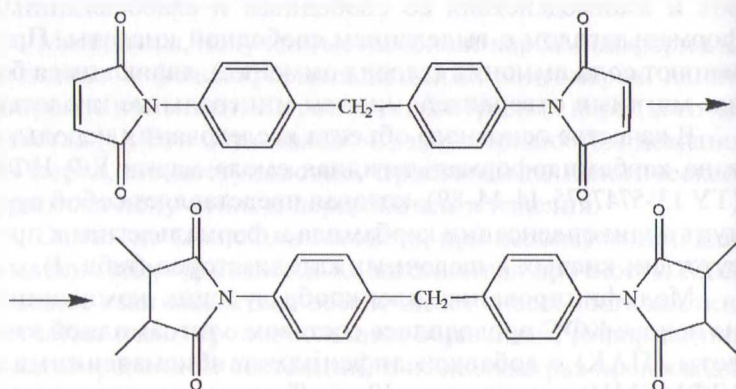
Модифицирование пленкообразующих композиций на основе КФС проводилось составом олигоамидной кислоты (ПАК) с добавкой дифенилметанбисмалеинимида (ДФМБМИ) в количестве 10 мас.% от массы сухого остатка.

Т а б л и ц а 1. Свойства карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-НФП

Наименование показателя	Значение показателя
Содержание сухого остатка, %	64.5—65.8
Содержание свободного формальдегида	0.08—0.05
Вязкость при 20 °С по ВЗ-4 (сопло 4 мм), с	69—76
рН	7.8—7.9

ка. Выбор указанной модифицирующей системы обусловлен тем, что на ее основе ранее были получены пленки с высокими деформационно-прочностными и термическими свойствами [2]. Олигоамидокислота содержит в своем составе активные карбоксильные, amino- и амидокислотные функциональные группы, которые могут не только взаимодействовать как с функциональными гидроксиметилольными группами карбаминоформальдегидной смолы в процессе формирования покрытия, так и с активными центрами субстрата.

Содержание в модифицирующем составе ПАК ДФМБМИ — реакционноспособного при повышенных температурах соединения — усиливает адгезионное взаимодействие вследствие склонности последнего к гомополимеризации по месту двойных связей и к взаимодействию полиамидокислоты и карбаминоформальдегидного олигомера по схеме [2]:



Двойные связи в ДФМБМИ электронно-дефицитны благодаря соседству с карбонильными группами имидного цикла, что обуславливает возможность эффективного протекания реакций полиприсоединения к аминным и амидным реакционным центрам карбаминоформальдегидных и амидокислотных олигомеров и последующей последовательной полимеризации по месту концевых двойных связей. Все это в совокупности обеспечивает формирование густосшитой сетчатой структуры пленкообразующего в про-

цессе формирования покрытий на субстратах различной природы при повышенных температурах сушки.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по исследованию прочностных и адгезионных свойств покрытий, формируемых на основе немодифицированной и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ карбамидоформальдегидной смолы (субстрат — древесина дуба).

Анализ данных табл. 2 показывает, что наилучшие результаты по прочностным и адгезионным свойствам лаковых покрытий на основе КФС, модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ, получены при содержании последнего в количестве 2 мас.% от массы сухого остатка КФС.

**Т а б л и ц а 2. Прочностные и адгезионные свойства покрытий, формируемых на основе немодифицированной и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ КФС**

№ п/п	Содержание модификатора, мас.%	Температура обработки, °С	Продолжительность обработки, мин	Ударная прочность изделия, см	Адгезия покрытия, %
1	0	100	65	80	70
2	0	100	85	75—80	65—75
3	1	100	85	80	77
4	2	100	85	85	80
5	3	100	85	75	77
6	1	60	85	60	20
7	2	60	85	62	45
8	3	60	85	64	25
9	1	120	60	78	30
10	2	120	60	80	38
11	3	120	60	75	25
12	1	140	60	50	20
13	2	140	60	54	28
14	3	140	60	48	12

Представляется, что у отвержденной модифицированной КФС формируется в процессе отверждения более густая пространственная сетка. Это подтверждается и изучением водостойкости покрытий, полученных на основе КФС. При этом прогрев образцов проводился в ранее найденном оптимальном режиме — при температуре 100 °С, в течение

85 мин. Модифицированная 2% состава ПАК-ДФМБМИ КФС образовала покрытие, которое сохраняло водостойкость в течение 6 сут, а покрытие из немодифицированной КФС — лишь в течение 5 сут.

В качестве катализатора отверждения в исследованных системах пленкообразователей был использован фосфорный ангидрид. Эксперимент показал, что он более эффективен для отверждения композиций КФС-ПАК-ДФМБМИ, чем хлорид и сульфат аммония, фосфорная кислота, которые применяются в промышленности при отверждении КФО и амидокислотных олигомеров. Установлено, что в процессе циклодегидратации олигоамидокислоты выделяется вода, которая более эффективно связывается фосфорным ангидридом, чем фосфорной кислотой, смещая равновесие в сторону более глубоких степеней превращения олигоамидокислоты в олигоамид. Хлорид и сульфат аммония оказались не пригодны для отверждения.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение особенностей термоокислительной деструкции КФО, модифицированных составом ПАК-ДФМБМИ.

Известно [1], что материалы на основе КФС относят к группе трудновоспламеняемых и трудногорючих. Температуры самовоспламенения КФС превышают 500 °С. Выполненный нами количественный анализ летучих продуктов пиролиза, полученных при температурах 150 °С и 300 °С, а также сопоставление их с продуктами, выделяемыми монодиметилломочевинной и отвержденной олигомерной КФС, а также КФС, модифицированной ПАК-ДФМБМИ, показал, что наиболее интенсивно разложение полимера протекает именно в интервале указанных температур. При этом были обнаружены: вода, углекислый газ, аммиак, метиламин, цианистый водород. Вероятно, КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, имеющая разветленно-цепное строение, при нагреве до 150 °С способна более эффективно структурироваться с образованием триазиновых циклов в цепи, протекающих для близких точек разветвления и сопровождающихся выделением аммиака.

Процессы образования и распада циклов влияют на более высокотемпературные превращения, кроме того, по со-

временным представлениям, ароматические циклы являются зародышами для формирования кокса. Дальнейшее повышение температуры до не более 300 °С приводит к появлению в циклах ненасыщенных C=N связей и в последующем к формированию конденсированных структур.

Исследование термической деструкции КФС, как модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ, так и немодифицированной, показало, что в интервале температур 300—500 °С циклические структуры, образованные при изотермической выдержке при 260 °С, претерпевают существенные изменения. Дополнительная потеря массы (30—35%) проходит как в виде газообразных соединений, так и с выделением высококипящих продуктов (~10—12%). По данным ИК спектроскопии эти продукты являются производными цианамида и изоцианатов. Выход карбонизированного остатка при 500 °С составлял 15%, а при 800 °С — 2%.

Содержание в системах пленкообразователей фосфорного ангидрида в еще большей степени усложняет анализ термического поведения молекул разноразмерного полимера в модифицированной карбамидоформальдегидной смоле.

В результате проведенного нами изучения поведения пленкообразующих КФС в термоокислительной среде было установлено, что олигомерные композиции обладают более высокой термостабильностью по сравнению с немодифицированными образцами КФС, о чем свидетельствуют рассчитанные значения энергии активации термоокислительной деструкции с использованием метода Бройдо [3] по данным динамической термогравиметрии немодифицированной КФС и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ в количестве 2 мас.% от массы сухого остатка КФС, прогретых при 100 °С в течение 85 мин.

Рассчитанные значения энергии активации процесса деструкции исследованных образцов пленкообразующих немодифицированной и модифицированной ПАК-ДФМБМИ КФС свидетельствуют о более эффективном структурировании карбамидоформальдегидных систем в присутствии модификатора —  $E_{\text{дКФС немодифицированной}} = 88$  кДж/моль,  $E_{\text{дКФС модифицированной}} = 97$  кДж/моль.

Проведенные нами испытания по определению адгезионной прочности покрытий из КФС, модифицированной ПАК-ДФМБМИ, применительно к поверхности древесины, показали их большую эффективность в сравнении с немодифицированными образцами, что предопределило возможность использования разработанных составов для склеивания деталей в мебельном производстве. Это было подтверждено путем склеивания деревянных брусков из древесины дуба немодифицированной и модифицированной ПАК-ДФМБМИ КФС.

Испытание древесины на скалывание производилось в соответствии с ГОСТ 16483.3-73 или СТСЭВ 814-77. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Зависимость предела прочности при скалывании клеевого шва от состава композиции КФС

Место разрушения	Толщина образца (b), мм	Длина скалывания (l), мм	Площадь скалывания ( $F_{ск}$ ), мм <sup>2</sup>	Усилие скалывания, Н	Предел прочности при скалывании ( $\sigma_{ск}$ ), МПа	Примечание
Склейка	19.2	24.3	466.5	5600	12	КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, 1 мас.%
Древесина	12.3	22.0	271	3250	12	КФС, модифицированная ПАК-ДФМБМИ, 2 мас.%
Склейка	20.0	26.0	520	5100	10.6	Немодифицированная КФС
Склейка	19.5	19.8	386	4100	10.6	КФС, модифицированная ПАК, 2 мас.%

Как видно из данных табл. 3, прочность клеевого шва, сформированного на основе КФС, модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ, составляет 12 МПа, что адекватно прочности скалывания древесины дуба вдоль волокон, определенного в идентичных условиях. Предел прочности при скалывании бруска по клеевому шву при использовании немодифицированной КФС ниже и составляет величину 10.6 МПа.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали принципиальную возможность использования в качестве модифицирующей добавки к КФС состава ПАК-ДФМБМИ с целью создания защитных покрытий и клеевых составов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной термостабильностью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Модифицированные пленкообразующие композиции получали путем введения в состав КФС марки КФ-НФП (ТУ 13-5747575-14-14-89) раствора ПАК, содержащей 5—30 мас.% ДФМБМИ. Композиции перемешивали в течение 45—60 мин до получения однородной массы.

ПАК синтезировали низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств 4,4'-диаминодифенилового эфира с диангидридом пиромеллитовой кислоты в среде диметилформамида (ДФМА) при температуре 10—15 °С при интенсивном перемешивании в течение 2—3 ч.

ДФМБМИ получали путем взаимодействия 4,4'-диаминодифенилметана с эквимольным количеством малеинового ангидрида в ДФМА при 25 °С и интенсивном перемешивании в течение 3 ч.

Реакционную смесь выливали в воду со льдом. Полученный осадок отфильтровывали, многократно промывали водой, сушили. Затем проводили химическую имидизацию полученной бис-амидокислоты кипячением в уксусном ангидриде.

II. Динамический термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи до температуры 500 °С. Нагрев осуществляли со скоростью 5 °С/мин. Количественный и качественный состав продуктов термоокислительной деструкции олигомерных пленкообразователей проводили на хроматографе ЛХМ с детектором по теплопроводности. Твердая фаза — поролит, пропитанный полиэтиленгликолем в количестве 12 мас.% на носителе. Газ-носитель — предварительно осушенный и очищенный азот.



Расчет значений  $E_d$  проводили по кривым потери массы ТГ путем их математической обработки по методу Бройдо:

$$\ln \ln (100/100 - \Delta m) = E_d/RT + \ln(A\Delta T)/V_{\text{нагр}}$$

где  $\Delta m$  — потеря массы образца;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $\Delta T$  — разность температур, соответствующая  $\Delta m$ ;  $V_{\text{нагр}}$  — скорость нагревания.  $E_d$  определяли путем построения зависимости  $\ln \ln (100/100 - \Delta m)$  от  $1/T$ , носящей линейный характер. По тангенсу угла наклона этой линии к оси температур  $\text{tg } \alpha$  находили  $E_d$ :

$$E_d = R \times \text{tg } \alpha.$$

Интервал термоокислительной деструкции 230—280 °С.

Т а б л и ц а 4. Расчет значений энергии активации термоокислительной деструкции ( $E_d$ ) методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии образцов немодифицированной и модифицированной составом ПАК-ДФМБМИ КФС

Т, °С	$10^3/T$ , К	Немодифицированная КФС				Модифицированная ПАК-ДФМБМИ КФС			
		m	100 - Δm	$\ln(\ln 100 - \Delta m)$	$E_d$ , кДж/моль	m	100 - Δm	$\ln(\ln 100 - \Delta m)$	$E_d$ , кДж/моль
230	1.988	4.6	95.4	-3.06	88.0	3.5	96.7	-3.39	97.0
240	1.949	6.6	93.4	-2.68		5.6	94.4	-2.85	
250	1.912	10.0	90.0	-2.25		8.0	92.0	-2.48	
260	1.876	14.0	86.0	-1.89		12.0	88.0	-2.06	
270	1.842	20.0	80.0	-1.50		16.5	83.5	-1.71	

III. Склеивание деревянных брусков из древесины осуществляли следующим образом: на бруски из древесины дуба, предварительно тщательно отшлифованные и обработанные, наносились методом полива растворы композиций КФС. Затем бруски накладывались друг на друга, прижимались грузом, помещались в термошкаф, нагретый до 100 °С, и выдерживались в нем в течение 85 мин. После отверждения образцы подвергались испытанию на скалывание.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kondratyev V. P., Kondrashchenko V. I. *Synthetic glues for timber materials*. Moscow: Scientific World, **2004**, 520.
- [2] Крутько Э. Т. Полиимиды. *Синтез, свойства, применение*. Крутько Э. Т. и др.; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. Минск: БГТУ, **2002**, 304.
- [3] Broido A. *J. Polym. Sci.* **1969**, *10*, 1761.

УДК 620.197

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ КОМБИНИРОВАННЫХ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

И. В. Дребенкова, Т. Я. Царюк, Л. А. Иванова

Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10  
Институт проблем использования природных ресурсов  
и экологии НАН Беларуси  
E-mail: ipnrue@ns.ecology.ac.by

**Реферат:** Созданы удовлетворяющие современным требованиям комбинированные маслорастворимые ингибиторы коррозии на основе жирных кислот растительных масел путем их сульфирования и аминирования.

**Ключевые слова:** жирные кислоты, амины, ингибиторы, защитные свойства.

Для обеспечения требуемого уровня функциональных свойств консервационных масел, смазок и тонкопленочных покрытий используют маслорастворимые ингибиторы коррозии, выполняющие на защищаемой поверхности металла вытесняющие, моющие и защитные функции. Товарные ингибиторы коррозии получают на основе нефтяного сырья путем его химической модификации. Промышленное производство маслорастворимых ингибиторов коррозии в Беларуси не организовано, в связи с чем их импортируют из России и дальнего зарубежья.

Ранее было показано [1–4], что в качестве маслорастворимых ингибиторов коррозии можно использовать по-