

УДК 667.633.26.019

Студ. Д.Н. Черепко

Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

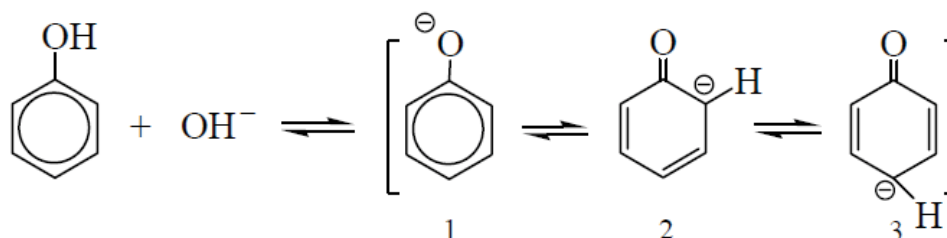
СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РЕЗОЛА

Фенолоальдегидные полимеры образуются при взаимодействии фенола и его гомологов с альдегидами, главным образом формальдегидом в щелочной среде.

В зависимости от характера исходных мономеров, а также структуры и свойств образующихся продуктов, все фенолоформальдегидные олигомеры, выпускаемые промышленностью, можно разделить на следующие группы:

- немодифицированные;
- модифицированные;
- водорастворимые и водоразбавляемые.

Основной катализ получения резола сводится к повышению активности фенола в реакции с формальдегидом. Эффективность основного катализа обусловлена, в первую очередь, способностью фенола реагировать с формальдегидом в форме С-Н кислоты.



Локализация отрицательного заряда в орто- и паразположениях соответствующих анионов псевдокислоты (2 и 3) обеспечивает их высокую реакционную способность с формальдегидом в щелочной среде.

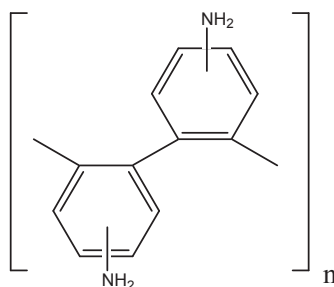
В результате этих реакций, которые протекают при взаимодействии фенола с формальдегидом в присутствии щелочи, и других аналогичных превращений могут образоваться моно-, ди- и триметилольные производные фенола

Целью данной работы было получение фенолоформальдегидных смол резольного типа и их модифицирование реакционноспособным олигомером.

Синтез фенолоформальдегидных олигомеров проводили в избытке формальдегида при мольном соотношении формальдегид: фенол = 1,2 – 2,5 следующим образом: в круглодонную колбу на 150 мл помещали 30 г кристаллического фенола и 50 мл формалина. Смесь перемешивали до

полного растворения, после чего добавляли 3 мл 25%-го раствора аммиака.

Колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали в водяную баню и нагревали смесь при 70°C в течении 15-20 минут. Выделяющаяся в процессе синтеза вода, конденсируясь в холодильнике, собиралась в ловушке Дина-Старка. После прекращения выделения воды в ходе процесса синтеза, реакционную смесь из колбы помещали в фарфоровую чашку. Половину полученной смолы модифицировали реакционноспособным полифункциональным олигомером олигоаминофениленом, формула 1, где $n = 3-4$



Формула 1

Его синтезировали следующим образом: в колбу снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружали перекристаллизованный парафенилендиамин и катализатор (7 масс. % паратолуолсульфокислоты). Реакционную смесь нагревали при 250°C в течение 8-10 часов в токе очищенного и осушенного азота. Полученный продукт очищали от мономера экстракцией изопропанолом в аппарате Сокслетта.

Получали олигомерный продукт с выходом 55-60%. Готовили 10%-ный раствор олигоаминофенилена в диметилформамиде, который использовали для приготовления модифицированных композиций синтезированной фенолоформальдегидной смолы.

Пленкообразующие композиции получали путем введения расчетных количеств модификатора в виде 10%-ного раствора в диметилформамиде в фенолоформальдегидную смолу при тщательном перемешивании композиции до её полной гомогенизации. Экспериментально установлено, что фенолформальдегидная смола и раствор олигоаминофенилена в диметилформамиде хорошо совмещаются.

Растворы не расслаиваются при длительном хранении и из них хорошо формируется пленки на стеклянных пластинах и на металлических субстратах из низкосортной стали.

Из полученных немодифицированных фенолоформальдегидных олигомеров и модифицированных (0,5 % олигоаминофенилена в составе композиции) смол готовили образцы покрытий путем нанесения слоя

модифицированной и немодифицированной смолы методом полива непосредственно на предварительно очищенную металлическую подложку из низкосортной стали. Металлические пластины с лаковым покрытием с двух сторон и с защищенными краями после удаления растворителя прогревали в термошкафу при температуре 100 °С в течение 40 минут. Образцы выдерживали при нормальных условиях в течение суток. Затем помещали в воду и следили за изменениями их внешнего вида в течение определённого времени до появления дефектности и подпленочной коррозии. Было установлено, что скорость отверждения немодифицированных образцов значительно ниже, чем у образцов фенолоформальдегидной смолы, модифицированной 0,5 масс. % олигоаминофенилена.

Установлено, что подпленочная коррозия металла с нанесенной на его поверхность немодифицированной фенолоформальдегидной смолой начинается через 30 суток при экспонировании образцов в водопроводной воде при комнатной температуре. Установлено, что введение в состав фенолоформальдегидной смолы 0,5 % масс. олигоаминофенилена при формировании покрытий на стальных поверхностях в сравнимых условиях с немодифицированной смолой повышает защитное действие покрытий в водной среде в 1.3 раза.

Это можно объяснить, по-видимому, тем что модифицирующий реагент – олигоаминофенилен, содержащий реакционноспособные аминогруппы, хорошо совмещающиеся с фенолоформальдегидным олигомером, может реагировать с избытком формальдегида в системе аналогично карбамиду или меламину, с образованием соответствующих метилольных групп, способных взаимодействовать с аналогичными группами фенолоформальдегидной смолы, увеличивая длину цепи олигомера и дополнительно участвуя в образовании сетчатой структуры в системе олигомеров.

В совокупности, эти процессы обуславливают снижение пористости защитного покрытия и придания ему антикоррозионных свойств, замедляя процесс образования подпленочной коррозии на стальных субстратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая модификация пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2012. – 381 с.
2. Технология пластических масс Под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985 – 560 с.