

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20268

(13) С1

(46) 2016.08.30

(51) МПК

C 08G 8/20 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

(21) Номер заявки: а 20130707

(22) 2013.06.05

(43) 2015.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павлович; Шевчук Михаил Олегович; Флейшер Вячеслав Леонидович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2154651 С2, 2000.

JP 63-37113 А, 1988.

JP 59-18719 А, 1984.

JP 9-87604 А, 1997.

RU 2010806 С1, 1994.

SU 939458, 1982.

(57)

Способ получения фенолформальдегидной смолы, включающий конденсацию дифенилолпропана, формальдегида и едкого натра при повышенной температуре, **отличающийся** тем, что конденсацию проводят при мольном соотношении дифенилолпропан : формальдегид : едкий натр, равном 1,0:(3,5-4,0):(0,4-0,8), температуре 70-90 °С в течение 20-40 мин, затем добавляют кубовый остаток ректификации этиленгликоля, образующийся при производстве полиэтилентерефталата, в количестве 10-60 % от массы дифенилолпропана и осуществляют конденсацию в течение 20-40 мин.

Изобретение относится к способу получения фенолформальдегидной смолы, используемой для склеивания древесины, стекла, фарфора, керамики, металлов, изготовления теплоизоляционных материалов и других целей.

Известен способ получения карбаминоформальдегидной смолы марки МФ-17 совместной конденсацией карбамида, формальдегида и диэтиленгликоля в нейтральной или слабощелочной среде при температуре 70-100 °С в течение 130-200 мин [1].

Недостатками способа являются длительность процесса, высокое содержание формальдегида в смоле, малая скорость отверждения смолы и недостаточная стойкость клеевых соединений к действию воды.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является способ получения фенолформальдегидной смолы резольного типа конденсацией дифенилолпропана, формальдегида и едкого натра в мольном соотношении 1,0:(4,5-5,5):(0,9-1,1) в присутствии буры, причем сначала осуществляют конденсацию дифенилолпропана с формальдегидом при мольном соотношении 1,0:(4,5-5,5) в присутствии 3,0-6,0 массовых частей буры на 100 массовых частей дифенилолпропана при температуре 50-55 °С в течение 28-30 мин, затем вводят едкий натр в количестве 0,6-0,7 моль на 1 моль дифенилолпропана и проводят конденсацию в течение 60-90 мин, температуру поднимают до 94-100 °С, выдерживают смесь в течение 5-20 мин, реакционную смесь охлаждают до тем-

пературы 65-70 °С, добавляют 0,3-0,4 моль едкого натра на 1 моль дифенилолпропана и проводят конденсацию в течение 5-15 мин с последующим подъемом температуры до 80-87 °С с выдержкой смеси при этой температуре в течение 5-60 мин [2].

Недостатками способа являются длительность процесса получения смолы (220-260 мин), сложность управления синтезом смолы, высокое содержание свободной щелочи в смоле (6,6-7,1 % от массы смолы [3]), что может вызвать разрушение склеиваемых материалов, повышенная хрупкость и усадка отвержденной смолы, что значительно снижает прочность склеивания непористых материалов (стекла, фарфора, металлов, минеральной ваты), а также малый срок хранения смолы.

Задача изобретения - снижение щелочности смолы, увеличение срока ее хранения, упрощение технологии получения смолы и повышение прочности склеивания материалов.

Для достижения технического результата в способе получения фенолформальдегидной смолы, включающем конденсацию дифенилолпропана, формальдегида и едкого натра при повышенной температуре мольное соотношение дифенилолпропан : формальдегид : едкий натр составляет 1,0:(3,5-4,0):(0,4-0,8), конденсацию проводят при температуре 70-90 °С в течение 20-40 мин, а затем добавляют кубовый остаток ректификации этиленгликоля производства полиэтилентерефталата в количестве 10-60 % от массы дифенилолпропана и осуществляют доконденсацию смолы в течение 20-40 мин.

Для получения смолы высокого качества на 1 моль дифенилолпропана необходимо 3,5-4,0 моль формальдегида и 0,5-0,8 моль едкого натра. При снижении количества формальдегида менее 3,5 моль на 1 моль дифенилолпропана в получаемой смоле содержится недостаточное количество реакционноспособных метилольных групп, что приводит к снижению прочностных свойств смолы. При увеличении количества формальдегида более 4 моль на 1 моль дифенилолпропана часть формальдегида остается в смоле в свободном состоянии, что приводит к увеличению ее токсичности. При снижении количества едкого натра менее 0,4 моль на 1 моль дифенилолпропана реакция синтеза смолы протекает в гетерогенной среде, что приводит к получению неоднородного продукта. При увеличении количества едкого натра более 0,8 моль на 1 моль дифенилолпропана часть едкого натра содержится в свободном состоянии, что может приводить к разрушению склеиваемых материалов при использовании смолы.

Введение в состав смолы кубового остатка ректификации этиленгликоля производства полиэтилентерефталата позволяет повысить гибкость макромолекулы смолы, что улучшает адгезионные свойства отвержденной смолы к склеиваемым материалам и увеличивает прочность склеивания.

Кубовый остаток ректификации этиленгликоля образуется при производстве полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и содержит 1,5-5,0 % этиленгликоля, 0,5-3,0 % диэтиленгликоля и 92-98 % олигомерных продуктов конденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем и диэтиленгликолем. Количество кубового остатка выбрано из условия получения смолы высокого качества. При снижении количества кубового остатка менее 10 % от массы дифенилолпропана не обеспечивается пластифицирующий эффект кубового остатка при получении смолы, что приводит к получению хрупкого клеевого соединения. При увеличении количества кубового остатка более 60 % получается смола с низкой реакционной способностью и с длительным временем отверждения.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1.

В реакционную колбу объемом 1 дм³, снабженную мешалкой и обратным холодильником, заливают 304 г 37 %-ного раствора формалина, что составляет 112,5 г безводного формальдегида или 3,75 моль, заливают 48 г 50 %-ного раствора едкого натра, что составляет 24 г безводного едкого натра или 0,6 моль. Затем включают мешалку и засыпают 228 г (1 моль) дифенилолпропана. Реакционную массу нагревают до температуры 80 ± 2 °С и выдерживают при этой температуре в течение 30 мин. Затем в реакционную колбу добав-

ВУ 20268 С1 2016.08.30

ляют 80 г кубового остатка ректификации этиленгликоля (35 % от массы дифенилолпропана) и выдерживают при перемешивании в течение 30 мин при температуре 80 ± 2 °С. Полученную смолу охлаждают до температуры 30 ± 5 °С и сливают в приемник. В результате реакции получают 650 г смолы с содержанием сухих веществ 61,2 %. Смола содержит 0,03 % свободного формальдегида. Условная вязкость смолы составляет 54 с по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм). Общее время получения смолы с учетом времени загрузки, синтеза и охлаждения составляет 110 мин. Время хранения полученной смолы до достижения предельно допустимой вязкости 300 с составляет 155 суток.

Для определения прочности склеивания из склеиваемого материала вырезают пластину размером 2×10 см. На край пластины размером 2×5 см наносят 0,10-0,15 г смолы, распределяют смолу тонким равномерным слоем и приклеивают вторую пластину "методом внахлест". Пластины сжимают струбциной, с помощью ветоши удаляют избыток смолы и помещают пластины и струбцину в сушильный шкаф, нагретый до температуры 150 ± 2 °С, на 30 мин. По истечении указанного времени склеенные пластины извлекают из сушильного шкафа, охлаждают до комнатной температуры, проверяют прочность склеивания "на разрыв".

Среднее значение прочности склеивания композиции древесина березы:древесина березы составляет 3,3 МПа, композиции стекло:стекло - 2,1 МПа, древесина сосны:стекло - 2,3 МПа, стекло:сталь - 2,4 МПа.

Примеры 2-11 выполнены аналогично условиям примера 1 при граничных значениях расхода реагентов и времени синтеза.

Примеры 12-17 выполнены аналогично условиям примера 1 при предельных значениях расхода реагентов и времени синтеза.

Пример 18 выполнен по условиям прототипа.

Условия получения фенолформальдегидной смолы приведены в табл. 1. Состав и свойства смолы приведены в табл. 2.

Предложенный способ получения фенолформальдегидной смолы позволяет сократить время получения смолы в 1,8-2,4 раза, увеличить срок ее хранения в 1,3-2,6 раза, повысить прочность склеивания в 1,1-4,2 раза.

Предлагаемое изобретение может быть использовано на мебельных фабриках (ОАО "Пинскдрев", ОАО "Речицадрев") при ремонте изделий бытовой техники и других целей.

Таблица 1

Условия получения фенолформальдегидной смолы

№ при- мера	Мольное соотношение компонентов			Температура конденсации, °С	Время, мин	Расход КОРЭГ*, % отДФП	Время доконденсации, мин	Общее время синтеза, мин
	дифенилол- пропан	формальдегид	едкий натр					
1	1,0	3,75	0,6	80	30	35,0	30	110
2	1,0	3,5	0,6	80	30	35,0	30	110
3	1,0	4,00	0,6	80	30	35,0	30	110
4	1,0	3,75	0,4	80	30	35,0	30	110
5	1,0	3,75	0,8	80	30	35,0	30	110
6	1,0	3,75	0,7	70	40	35,0	30	120
7	1,0	3,75	0,6	90	20	35,0	30	100
8	1,0	3,75	0,6	90	30	10,0	30	110
9	1,0	3,75	0,6	90	30	60,0	30	110
10	1,0	3,75	0,6	80	30	35,0	20	100
11	1,0	3,75	0,6	80	30	35,0	40	120
12	1,0	3,40	0,3	80	30	35,0	30	110
13	1,0	4,10	0,9	80	30	35,0	30	110
14	1,0	3,75	0,6	60	10	35,0	30	90
15	1,0	3,75	0,6	100	50	35,0	30	130
16	1,0	3,75	0,6	80	30	5,0	10	90
17	1,0	3,75	0,6	80	30	70,0	50	130
18 (про- тотип)	1,0	4,5-5,5	0,9-1,1	-	-	-	-	220-260

Примечание: КОРЭГ* - кубовый остаток ректификации этиленгликоля, ДФП – дифенилолпропан

ВУ 20268 С1 2016.08.30

Таблица 2

Состав и свойства фенолформальдегидной смолы

№ примера	Состав смолы		Условная вязкость, с	Время хранения, сут	Прочность склеивания, МПа			
	содержание сухих веществ, %	содержание свободного формальдегида, %			древесина : древесина	стекло : стекло	древесина : стекло	сталь : стекло
1	61,2	0,03	54	155	3,3	2,1	2,3	2,4
2	57,8	следы	45	185	2,8	1,4	1,8	1,8
3	59,3	0,05	65	140	3,1	1,7	1,9	1,4
4	60,2	0,12	65	135	2,4	1,8	2,0	2,3
5	58,4	0,02	62	140	2,8	1,8	2,1	0,8
6	61,3	0,07	71	145	2,2	1,9	2,1	2,2
7	61,1	0,10	73	85	2,1	2,0	2,0	2,3
8	57,4	0,05	43	82	3,1	1,9	1,4	0,9
9	67,7	0,05	84	190	2,4	2,3	2,4	2,3
10	61,4	0,05	95	125	2,4	1,8	2,1	1,4
11	61,7	0,05	57	85	2,9	1,9	2,1	1,5
12	60,4	следы	34	170	1,8	1,4	1,3	1,3
13	60,3	0,15	85	65	3,1	1,4	2,1	1,8
14	61,4	1,35	35	170	2,1	0,4	0,8	0,5
15	желатинизация смолы на стадии конденсации							
16	58,4	0,03	45	60	3,1	1,2	0,8	0,5
17	65,5	0,05	150	55	1,2	1,8	1,1	0,6
18 (прототип)	43,5	0,03	60	60	3,0	0,5	0,8	0,6

5

ВУ 20268 С1 2016.08.30

ВУ 20268 С1 2016.08.30

Источники информации:

1. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: Лесная пром-сть, 1971. - С. 124-126.
2. Патент РФ 2154651 (прототип).
3. Кондратьев В.П., Кондратенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. - М.: Научный мир, 2004. - С. 175-183.