

Ю.О. Суворова¹, О.В. Черваков², М.В. Андріянова², В.І. Бортницький³, О.М. Комлякова³

ПЛІВКОУТВОРЕННЯ БУТАНОЛІЗОВАНИХ ДИФЕНІЛОЛПРОПАН-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ, МОДИФІКОВАНИХ ЖИРАМИ РОСЛИННОГО ТА ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

¹ТОВ НВП «Дніпро-Контакт», м. Дніпро

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

В роботі досліджено процес плівкоутворення бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів (БДФО), а також продуктів їх модифікації соняшниковою олією і курячим жиром. Процес формування лакових покриттів на основі БДФО відбувається при $20 \pm 5^\circ\text{C}$ за рахунок випаровування розчинника (бутанолу) та взаємодії вільних метилольних груп з утворенням продуктів з просторово-зшитотою структурою. Не виключено, що для БДФО, модифікованого жиром сировиною, процес плівкоутворення може супроводжуватися додатково і полімеризацією ненасичених залишків жирних кислот тригліцеридів. На користь даного припущення свідчить зростання показників молекулярної маси та вмісту гель-фракції розроблених плівкоутворювачів після їх тверднення в тонкому шарі (до 25 мкм) при температурі доквілля, а також аналіз даних диференціальної скануючої калориметрії, термогравіметричних та мас-спектрометричних досліджень. Згідно з цими даними для всіх типів досліджених плівок покриттів, сформованих за 1 добу, в діапазоні температур $50\text{--}120^\circ\text{C}$ спостерігаються незначні ендо- та екзо-ефекти, які пов'язані як з плавленням фенол-формальдегідної складової, процесом випаровування залишків розчинника (бутанолу), так і можливими реакціями конденсації вільних метилольних груп при температурах вище $75\text{--}80^\circ\text{C}$. В результаті плівкоутворення БДФО через 5–7 діб отримані лакові покриття з високим рівнем відносної твердості (до 0,55–0,60 ум.од.) та термічної стабільності до 175°C .

Ключові слова: дифенілолпропан-формальдегідні олігомери; модифікація; жири рослинного та тваринного походження; плівкоутворення.

Лакофарбові матеріали на основі фенолоальдегідних олігомерів широко використовуються для одержання покриттів спеціального призначення [1]. Однією з найважливіших галузей їх використання є створення захисних покриттів металевих поверхонь від руйнівної дії корозійно-активних середовищ, механічного впливу тощо [2]. Це обумовлено підвищеною хімічною стійкістю фенольних смол, яка не втрачається навіть при комбінації їх з іншими плівкоутворювачами [3]. Крім того, вони характеризуються високими показниками механічної міцності, адгезії, теплостійкості, водо- і кислотостійкості, добрими електроізоляційними властивостями [4].

Серед даного класу високомолекулярних сполук одними з привабливих є дифенілолпропан-формальдегідні олігомери [5]. Це обумовлено тим, що дифенілолпропан є найбільш екологічно безпечним серед фенолів та надає відповідним олігомерам на його основі антиокси-

дантні властивості [6]. Відомо, що колективом авторів РХТУ ім. Д.І. Менделєєва протягом тривалого часу було проведено дослідження з створення епоксифенольних композицій на основі бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів [7,8]. Незважаючи на значні досягнення, суттєвим недоліком промислового застосування одержаних бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів або епоксифенольних-композицій на його основі є надто висока температура формування захисного лакового покриття (понад 120°C протягом декількох годин або понад 200°C протягом декількох хвилин) [9].

Відомо, що для покращення еластичності та інших експлуатаційних властивостей покриттів на основі фенолоальдегідних смол їх модифікують в процесі виготовлення рослинним оліями, зокрема касторовою, лляною та ін. Слід відзначити, що ці олії є відносно дефіцит-

ними та з достатньо високою вартістю [2].

В той же час на території України спостерігається накопичення великої кількості жирювих відходів як тваринного, так і рослинного походження. Серед жирів тваринного та рослинного походження цікавим є використання курячого жиру та соняшникової олії. Це обумовлено тим, що дана сировина є відновлювальною і характеризується достатньо низькою вартістю.

Раніше нами було надано результати з одержання покриттів на основі бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду (БДФО) [9]. Встановлено, що покриття на основі БДФО характеризуються добрими антикорозійними властивостями у порівнянні з традиційними покриттями на основі алкідноуретанових і стирол-алкідних плівкоутворювачів.

Тому основною метою даної роботи було вивчення процесу плівкоутворення бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду, в тому числі і модифікованих соняшnikовою олією або курячим жиром і дослідження властивостей лакових покриттів на їх основі.

Експериментальна частина

Синтез БДФО та визначення основних характеристик лакових покриттів на його основі здійснювали у відповідності з методиками, вказаними у роботі [9]. Одержані вихідні БДФО характеризуються наступною будовою (рис. 1).

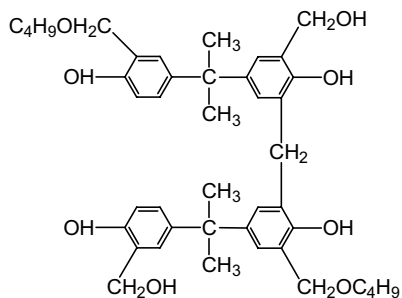


Рис. 1. Принципова хімічна будова БДФО

Також для досліджень були обрані модифіковані похідні БДФО, що містять 2% соняшnikової олії та 5% курячого жиру. Вміст жиру в БДФО визначали шляхом введення максимальної кількості жиру, сумісної з БДФО.

БДФО, що модифікований жирами тваринного і рослинного походження, може бути наданий наступною принциповою будовою (рис. 2).

Одержані олігомерні продукти БДФО являють собою розчини в бутанолі із вмістом сухого залишку 59–60%, які при необхідності перед застосуванням можливо розбавлювати до відповідної в'язкості.

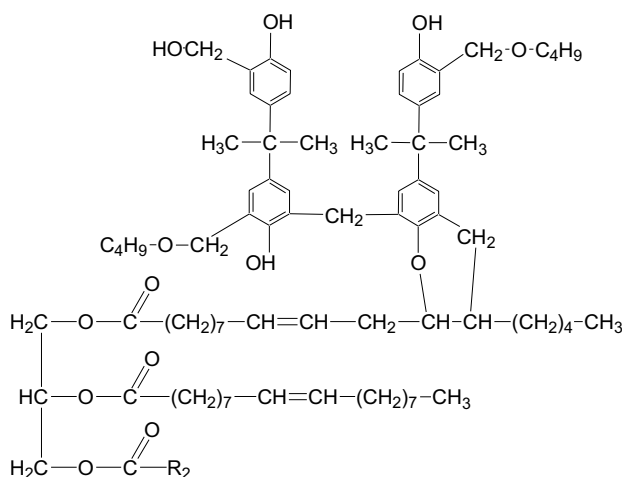


Рис. 2. Принципова хімічна будова БДФО, модифікованого соняшnikовою олією та курячим жиром

На основі синтезованих сполук були одержані лакові плівки покриття на металевих і скляних поверхнях. Плівки покриття на основі модифікованого БДФО товщиною 25 мкм формували при температурі $20 \pm 5^\circ\text{C}$ з використанням аплікатора Бейкера.

Ступінь зшивання плівок покриття визначали за вмістом золь-гель-фракції у апараті Сокслета, використовуючи у якості розчинника етиловий спирт.

Визначення молекулярної маси синтезованих сполук здійснювали кріоскопічним методом.

Термогравіметричний аналіз плівок покриття на основі БДФО виконували з використанням приладу TA Instruments TGA Q-50 в інтервалі температур від 20°C до 700°C при швидкості нагрівання $5^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Диференційну скануючу калориметрію (ДСК) для лакових плівок покриття на основі БДФО виконували з використанням приладу DSC Q-2000 TA Instruments, в інтервалі температур від мінус 50 до плюс 150°C , зі швидкістю лінійного нагрівання $5^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Вивчення продуктів розкладу покриттів на основі БДФО виконували на мас-спектрометрі МХ-1321, який дозволяє визначити склад летких продуктів термодеструкції у діапазоні масових чисел 1–4000. Зразки нагрівалися до температури 400°C при програмуванні швидкості нагрівання $(6 \pm 0,1)^\circ\text{C}/\text{хв}$. Точність вимірювання температури зразка складала $\pm 1^\circ\text{C}$.

Обговорення результатів

Як відомо, формування плівок покриття на основі бутанолізованих резольних феноло-альдегідних олігомерів та процес їх тверднення здійснюється за рахунок часткового видалення розчинника та хімічних реакцій за участю метильних груп [7]. Після модифікації БДФО со-

няшниковою олією та курячим жиром (рис. 2), формування покриття та процес тверднення додатково може здійснюватися за рахунок полімеризації ненасичених залишків жирних кислот тригліцеридів [10].

Як видно з рис. 3, процес плівкоутворення лакових складів на основі БДФО та його модифікованих продуктів, який відбувається при температурі $20 \pm 5^\circ\text{C}$, супроводжується утворенням покриттів із достатньо високим значенням умовної твердості, яка досягає $0,36\text{--}0,40$ ум.од. вже через 1 добу. Максимальне значення цього показника $0,55\text{--}0,60$ ум.од. досягається через 5–7 діб.

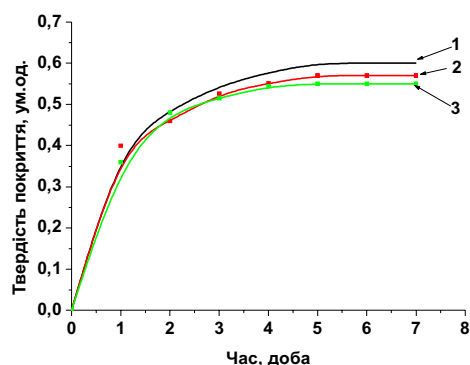


Рис. 3. Залежність зміни показника твердості плівок покриття в процесі плівкоутворення при температурі $20 \pm 5^\circ\text{C}$: 1 – вихідний БДФО; 2 – БДФО, модифікований соняшниковою олією; 3 – БДФО, модифікований курячим жиром

Порівняльний аналіз вмісту гель-фракції в продуктах плівкоутворення, сформованих за 1 добу та 7 діб, показав суттєве збільшення цього показника при збільшенні часу формування покриття (табл. 1). Але молекулярна маса одержаних продуктів при цьому збільшується незначно.

З метою встановлення вірогідного механізму плівкоутворення БДФО та його модифікованих продуктів нами були здійснені комплексні дослідження плівок покриттів з використанням методів термогравіметричного аналізу, диференціальної скануючої калориметрії та піролітичної мас-спектрометрії.

За даними термогравіметричного аналізу (рис. 4) досліджені плівки покриття починають втрачати вагу при температурах вище $160\text{--}170^\circ\text{C}$. При цьому температура початку втрати ваги практично не залежить ні від часу формування покриття, ні від типу використаного плівкоутворювача. Згідно з даними диференційної скануючої калориметрії (рис. 5) для всіх типів досліджених плівок покриттів, сформованих за 1 добу, в діапазоні температур $50\text{--}120^\circ\text{C}$ спостерігаються незначні ендо- та екзо-ефекти, які можуть бути пов'язані як з плавленням фенол-формальдегідної складової, процесом випаровування залишків розчинника (бутанолу), так і можливими реакціями конденсації вільних метилольних груп при температурах вище $75\text{--}80^\circ\text{C}$. Слід відмітити, що для зразків покриттів, які формувалися 7 діб, таких ефектів у вищевказаному діапазоні температур вже не спостерігається. Це може свідчити на користь утворення продуктів з просторово-зшитою структурою навіть в умовах формування плівок покриття при температурі довілля. Отримані результати добре узгоджуються із даними порівняльного аналізу вмісту гель-фракції в плівках покриттів, сформованих за 1 та 7 діб.

На рис. 6 наведені дані піролітичної мас-спектрометрії зразків покриттів на основі БДФО і продукту його модифікації курячим жиром, які були сформовані при кімнатній температурі протягом 7 діб. Аналіз молекулярної маси летких продуктів, які містяться у досліджених зразках при температурах 25°C і 75°C (табл. 2), показав наявність в їх складі води (m/z 18). При температурах вище $90\text{--}110^\circ\text{C}$ із покриттів починає інтенсивно виділятися додаткова кількість води (m/z 18) та інші леткі продукти (табл. 3), зокрема формальдегід (m/z 31) і продукти розпаду курячого жиру – фрагменти розкладу жирних кислот (m/z 42) та акролеїн (m/z 56).

Поява в летких продуктах при температурі 160°C підвищеної кількості води може бути наслідком подальшої взаємодії метилольних груп одна з одною, яка призводить до утворення метилефірних груп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, які у свою чергу при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ перетворюються в метиленові $-\text{CH}_2-$ з видаленням формальдегіду $\text{CH}_2=\text{O}$

Таблиця 1

Характеристики продуктів плівкоутворення, одержаних на основі вихідного БДФО та модифікованих похідних

№ п/п	Тип плівкоутворювача	Термін витримування, доби	Вміст гель-фракції, %	Молекулярна маса	
				розрахункова	експериментальна
1	БДФО	1	9,1	797	810
		7	59,4	–	984
2	БДФО, модифікований курячим жиром	1	5,9	1076	1120
		7	58,1	–	1375
3	БДФО, модифікований соняшниковою олією	1	5,7	1066	1136
		7	57,3	–	1390

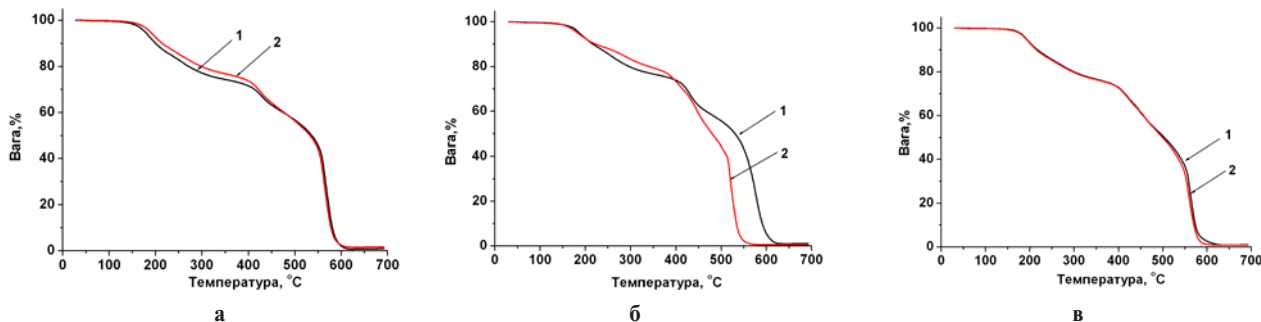


Рис. 4. Криві ТГА вихідного БДФО (а) і продуктів його модифікації курячим жиром (б) та соняшниковою олією (в):
1 – покриття, формовані за 1 добу, 2 – покриття, формовані за 7 діб

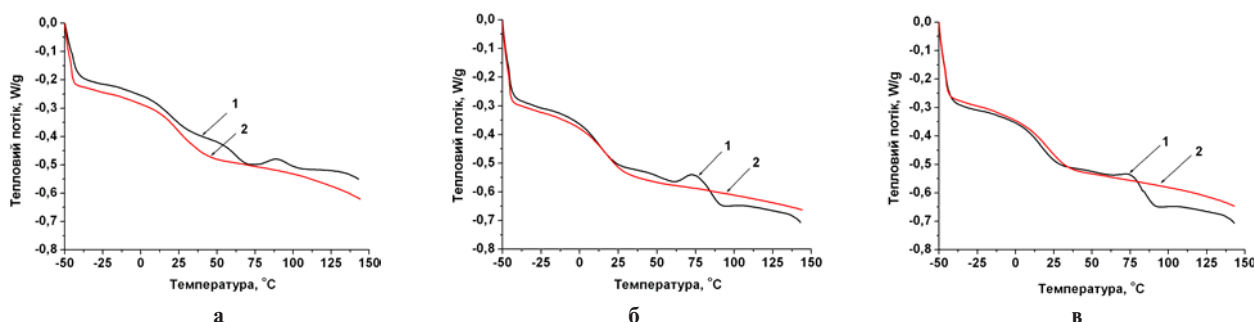


Рис. 5. Криві ДСК вихідного БДФО (а) і продуктів його модифікації курячим жиром (б) та соняшниковою олією (в):
1 – покриття, формовані за 1 добу, 2 – покриття, формовані за 7 діб

[5]. Вищевказане добре узгоджується з даними, наведеними в табл. 3.

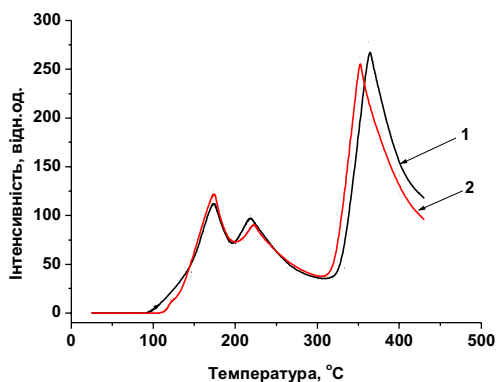


Рис. 6. Температурна залежність зміни загального іонного току виділення летких продуктів термодеструкції вихідного БДФО (1) та БДФО, модифікованого курячим жиром (2), що витримані протягом 7 діб

При температурах вище 350°C відбувається подальше розкладання покриттів на основі БДФО, причому за даними ТГА (рис. 4) втрата ваги складає до 20%. При 366°C (табл. 4) в продуктах розкладу з'являється велика кількість ароматичних фрагментів з m/z 107, m/z 108, m/z 121, m/z 122, обумовлених руйнуванням дифенілпропанової частини БДФО.

Відомо, що при температурі понад 300°C феноло-альдегідні олігомери піддаються глибоким перетворенням, які супроводжуються виділенням води, двоокису вуглецю, метану, фенолу та крезолу [10,11], що і підтверджується даними, наведеними в табл. 4.

Висновки

В результаті виконаної роботи досліджено процес плівкоутворення бутанолізованих дифенілпропан-формальдегідних олігомерів, моди-

Таблиця 2

Іонні фрагменти та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах продуктів термодеструкції БДФО при 25°C та 75°C [10]

m/z	Іонний фрагмент	Інтенсивність, I·10 ⁻⁴ , абс.од.			
		25°C		75°C	
		Вихідний БДФО	БДФО, модифікований курячим жиром	Вихідний БДФО	БДФО, модифікований курячим жиром
17	ОН*	0,05	0,04	0,07	0,05
18	H ₂ O	0,41	0,32	0,45	0,37
28	CO	0,04	0,02	0,02	0,01
44	CO ₂	0,04	–	0,06	–

Іонні фрагменти та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах продуктів термодеструкції БДФО при 160°C та 176°C [10]

m/z	Іонний фрагмент	Інтенсивність, $I \cdot 10^{-4}$, абс.од.			
		160°C		176°C	
		Вихідний БДФО	БДФО, модифікований курячим жиром	Вихідний БДФО	БДФО, модифікований курячим жиром
17	ОН*	0,29	0,23	0,31	0,30
18	H ₂ O	1,21	1,29	1,69	1,63
28	СО	0,59	0,69	0,76	0,74
29	СНО	0,31	0,35	0,39	0,48
31	СН ₂ О	1,83	2,0	2,21	2,30
42	СН ₃ -СН ₂ -СН*	0,54	1,71	0,81	1,84
44	СО ₂	1,46	1,64	1,82	1,87
56	СН ₂ =СНСНО	0,09	3,41	0,66	3,67

фікованого жирами рослинного та тваринного походження. Встановлено, що процес їх плівкоутворення відбувається як за рахунок видалення розчинника (бутанолу), так і взаємодії вільних метилольних груп при 20±5°C з утворенням продуктів з підвищеними показниками молекулярної маси і вмісту гель-фракції (57,3–59,4%).

Таблиця 4

Іонні фрагменти та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах продуктів термодеструкції БДФО при 366°C [10]

m/z	Іонний фрагмент	Інтенсивність, $I \cdot 10^{-4}$, абс.од.	
		Вихідний БДФО	БДФО, модифікований курячим жиром
18	H ₂ O	1,04	0,96
28	СО	0,36	0,35
44	СО ₂	0,47	0,33
78	С ₆ Н ₆	1,24	1,12
94	С ₆ Н ₅ -ОН	2,58	2,92
107,108	СН ₃ -С ₆ Н ₄ -ОН	4,62	3,28
121,122	С ₂ Н ₅ -С ₆ Н ₄ -ОН	3,01	2,72

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Воробьев А. Фенолоформальдегидные смолы // Компоненты и технологии. – 2003. – № 7. – С.176-179.
2. Филатова Н.М., Уваров Б.А., Апанович Н.А. Полиэфирные лаки и эмали для защиты металлической консервной тары // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 10. – С.72-73.

3. Баксеева И.В., Бырихин В.С. Синтез олигомеров поликонденсационным методом (часть II): учебное пособие. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. – 68 с.

4. Каверинский, В.С. Лакокрасочные материалы и их применение // Антикоррозионные ЛКМ. – 2012. – № 3. – С.28-31.

5. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. – Пер. с англ. / Под ред. Ф.А. Шутова. – М.: Химия, 1983. – 280 с.

6. Верховская З.Н., Калечица И.В. Дифенилолпропан. – М.: Химия, 1971. – 196 с.

7. Кочнова З.А., Тузова С.Ю. К вопросу о технологии производства бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів с использованием н-бутанольного раствора параформа // Химическая промышленность. – 2000. – № 10. – С.43-47.

8. Лисаченко Ю.С. Эпоксифенольные лаковые композиции с о-алкилированными дифенилолпропанформальдегидными олигомерами. Автореф. канд. хим. наук. – М., 2009 – 18 с.

9. Суворова Ю.О., Черваков О.В. Покриття на основі продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду для захисту металів від корозії // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2014. – Т.1. – Спец. вип. № 10. – С.361-367.

10. Лукашенко И.М., Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрокопия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

11. Лукашенко И.М., Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Применение пиролитической масс-спектрокопии для исследования жидких эпоксидных смол // Высокомол. соед. – 1976. – № 5. – Т.(А)XVIII. – С.1133-1140.

Надійшла до редакції 30.06.2016

FORMATION OF FILMS OF BUTANOLIC DYPHENYL PROPANE FORMALDEHYDE OLIGOMERS MODIFIED BY VEGETABLE OILS AND ANIMAL FATS

Yu.A. Suvorova ^a, O.V. Chervakov ^b, M.V. Andriianova ^b,
D.I. Bortnitskiy ^c, O.N. Komlyakova ^c

^a «Dnipro-Contact» Ltd, Dnipro, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^c Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

In this work, we investigated the film formation process of butanolic diphenyl propane formaldehyde oligomers (BDFO) and the products of their modification by sunflower oil and chicken fat. The process of the formation of varnish coating based on BDFO occurs at $20 \pm 5^\circ\text{C}$ via the evaporation of the solvent (butanol) and the interaction of free methylol groups to form a product with cross-linked structure. It is possible that for the BDFO modified by fatty raw materials, the film formation process is followed by further polymerization of unsaturated bonds of triglycerides fatty acid residues. This hypothesis is confirmed by a growth in molecular weight and in the content of gel fraction of developed film formers after their curing in a thin layer (25 mm) at ambient temperature and by the data of the analysis of differential scanning calorimetry, thermogravimetric and mass-spectrometric investigations. According to the results of the studies of all types of film coatings formed during 1 day in the temperatures range of 50 to 120°C , minor endo and exo-effects are observed which are associated with both the melting of phenol-formaldehyde component, the process of evaporation of residual solvent (butanol) and possible reactions of condensation of free methylol groups at temperatures above $75\text{--}80^\circ\text{C}$. As a result of the formation of BDFO film after 5 to 7 days, the obtained paint coatings have a high level of relative hardness (up to 0.55 to 0.60 a.u.) and thermal stability up to 175°C .

Keywords: diphenyl propane formaldehyde oligomers; modification; vegetable oils and animal fats; film formation.

REFERENCES

1. Vorobyov A. Phenolo-phormal'degidnye smoly [Phenol-formaldehyde resin]. *Komponenty i Tekhnologii*, 2003, no. 7, pp. 176-179. (in Russian).

2. Filatova N.M., Uvarov B.A., Apanovich N.A. Poliefirnye laki i emali dlya zashchity metallicheskoi tary [Polyester varnishes and enamel for the protection of the internal surface of the metal canning container]. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, vol. 29, no. 10, pp. 72-73. (in Russian).

3. Bakeeva I.V., Byrihin V.S., *Syntezy oligomerov polikondensatsionnym metodom* [The synthesis of oligomers by polycondensation method]. Moscow Technological University named after M.V. Lomonosov Publishers, Moscow, 2008. 68 p. (in Russian).

4. Kaverinskii V.S. Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye [Painting materials and their application]. *Antikorozionnye LKM*, 2012, no. 3, pp. 28-31. (in Russian).

5. Knop A., Sheib V., *Fenol'nye smoly i materialy na ikh osnove* [Phenolic resins and materials on their basis]. Khimiya, Moscow, 1983. 280 p. (in Russian).

6. Verhovskaya Z.N., Kalechitsa I.V., *Difenilolpropan* [Diphenylolpropane]. Khimiya, Moscow, 1971. 196 p. (in Russian).

7. Kochnova Z.A., Tuzova S.Yu. K voprosu o tekhnologii proizvodstva butanolizirovanykh difenilolpropan-formal'degidnykh oligomerov s ispol'zovaniem n-butanol'nogo rastvora papaforma [About the technology of the production of butane isopropanol diphenyl propane formaldehyde oligomers using n-butanol solution of paraformaldehyde]. *Khimicheskaya Promyshlennost'*, 2000, no. 10, pp. 43-47. (in Russian).

8. Lisachenko Yu.S., *Epoksifenol'nye lakovye kompozitsyi s o-alkilirovanyimi difenilolpropan-formal'degidnymi oligomerami* [Epoxy-lacquer compositions of alkylated diphenyl-propane formaldehyde oligomers]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Moscow Institute of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev, 2009. (in Russian).

9. Suvorova Y.A., Chervakov O.V. Coatings based on condensation products of diphenylolpropane and formaldehyde for corrosion protection of metals. *Physicochemical Mechanics of Materials*, 2014, vol. 1, no. 10, pp. 361-367.

10. Khmel'nitskiy R.A., Lukashenko I.M., *Piroliticheskaya mass-spektroskopiya vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Pyrolysis mass spectrometry of macromolecular compounds]. Khimiya, Moscow, 1980. 280 p. (in Russian).

11. Lukashenko I.M., Hmel'nitskiy R.A., Brodskiy E.S. Primeneniye piroliticheskoi mass-spektroskopii dl'ya issledovaniya zhydkikh epoksidnykh smol [Application of pyrolysis mass spectrometry for investigation of liquid epoxy resin]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 1976, vol. 28, no. 5, pp. 1133-1140. (in Russian).