

Г. М. Страп, М. М. Братичак, А. М. Каратєєв*
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу,
*Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
кафедра технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів

НОВОЛАЧНА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНА СМОЛА, МОДИФІКОВАНА ФУРФУРИЛГЛІЦИДНИМ ЕТЕРОМ

© Страп Г. М., Братичак М. М., Каратєєв А. М., 2012

Хімічним модифікуванням новолачної феноло-формальдегідної смоли фурфурилгліцидним етером синтезовано сполуку, у структурі якої фрагменти фурфурилгліцидного етеру, вільні фенольні та гідроксильні групи. Показано можливість використання синтезованого олігомеру як активного додатка при структуруванні діанової епоксидної смоли ЕД-20.

Ключові слова: модифікація, фенолоформальдегідна смола, фурфурилгліцидний етер, епоксид.

The compound containing fragments of furfurylglycide ether, as well as free phenol and hydroxyl groups has been obtained via chemical modification of novolac resin by furfurylglycide ether. It is possible to use synthesized oligomer as an active additive during ED-20 dianic epoxy resin crosslinking.

Key words: modification, phenolic novolac resin, furfurylglycide ether, epoxide.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями

Оскільки виробли на основі фенолоформальдегідних смол характеризуються непоганими фізико-механічними, захисними властивостями, їх широко використовують як основу композицій для одержання синтетичних клеїв, мастик, покриттів литтєвих сумішей тощо [1]. Фенолоформальдегідні смоли, які захищають від корозійного руйнування сталеві виробли, характеризуються також високою твердістю та міцністю. Крім того, вони дешеві та доступні полімери. Із недоліків варто відзначити їх низьку адгезію до скла, недостатню теплостійкість та інші [2]. З метою покращення властивостей виробли на основі фенолоформальдегідних смол останні модифікують різноманітними як низько-, так і високомолекулярними сполуками [2,3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

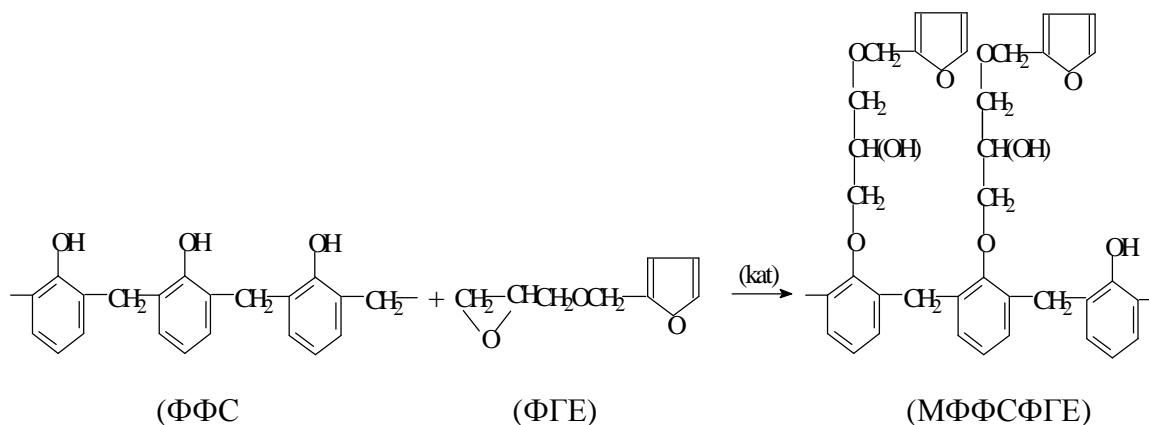
Роботи, пов'язані з хімічною модифікацією фенолоформальдегідних смол (ФФС), відомі давно. Із них на особливу увагу заслуговують дослідження, пов'язані з модифікацією ФФС епоксидами [4]. Як епоксиди використовують олігомерні продукти, зокрема епоксидні смоли марок ЕД-20 і ЕД-16 [5], а також низькомолекулярні сполуки – епіхлоргідрин [6] або 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропан [7]. У випадку застосування як модифікатора епоксидної діанової смоли ЕД-20 процес проводять на стадії формування виробли. Отримані при цьому покриття та литтєві композиції характеризуються, порівняно з вихідною ФФС, покращеною адгезією та діелектричними властивостями. Модифікуючи ФФС епіхлоргідрином, отримують так звані полігліцидилфенолоформальдегідні смоли, виробли на основі яких характеризуються непоганими адгезійними властивостями [8]. Модифікування ФФС 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропаном дає можливість отримувати реакційні олігомери, здатні суміщатися з більшістю ненасичених полімерів і утворювати продукти з непоганими адгезійними властивостями та стійкими до дії агресивних середовищ [7].

Роботи, пов'язані з модифікуванням ФФС фурфурилгліцидним етером, в літературі не описані.

Мета роботи. Синтезувати новолачну фенолоформальдегідну смолу, модифіковану фурфурилгліцидним етером, та показати можливість використання її як додатка при структуруванні епоксидної смоли ЕД-20.

Результати досліджень та їх обговорення

Реакцію хімічного модифікування новолачної фенолоформальдегідної смоли (ФФС) фурфурилгліцидним етером (ФГЕ) можна зобразити так:



Як вихідну ФФС використовували продукт конденсації фенолу з формальдегідом з використанням як каталізатора щавлевої кислоти [9]. Для ФФС знайдена молекулярна маса, яка дорівнює 380 г/моль. ФГЕ синтезовано за методом роботи [9], на основі фурфурілового спирту та епіхлоргідрину. ФГЕ характеризувався: M_n 154 г/моль, епоксидним числом 27,9 %, йодним числом 331 г $J_2/100г$ та n_D^{20} 1,4810.

З метою розроблення методики синтезу МФФСФГЕ вивчили вплив природи каталізатора, його кількості, температури та тривалості процесу на перебіг реакції між ФФС з ФГЕ. Як каталізатори використовували N,N-диметиламінопіридин, 1,4-діазобіцикло [2,2,2]октан та гідроксиди калію і натрію. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт. Дослідженнями встановлено, що найоптимальнішим каталізатором вищенаведеної реакції є гідроксид калію. У випадку N,N-диметиламінопіридину, 1,4 – діазобіцикло [2,2,2]октану та гідроксиду натрію спостерігається потемніння реакційної суміші із висадженням продуктів реакції.

Вплив кількості гідроксиду калію на швидкість реакції між ФФС і ФГЕ подано на рис. 1.

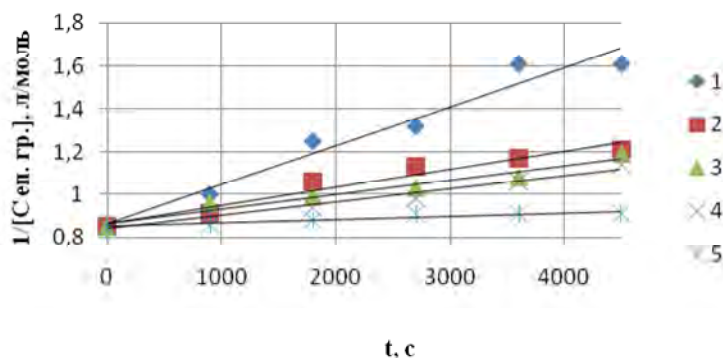


Рис.1 Кінетичні анаморфози у координатах $1/C - \tau$ для реакції ФФС з ФГЕ за 333К у середовищі ізопропанолу при кількості КОН 1,0 (1), 0,8 (2), 0,6(3), 0,4(4) і 0,2(5) молів на одну фенольну групу ФФС. Кількість ФГЕ 1,5 моля на фенольну групу ФФС

З рис.1 знаходимо, що найбільша швидкість реакції спостерігається у випадку 1 моля КОН на одну фенольну групу смоли. Ефективні константи швидкості реакції ФФС з ФГЕ наведено в табл. 1.

Ефективні константи швидкості реакції ФФС з ФГЕ у присутності КОН

Кількість КОН на одну фенольну групу ФФС, моль	Температура реакції, К	$K_{\text{еф}} \cdot 10^4$ л/(моль · с)
1,0	333	$1,90 \pm 0,87$
0,8	333	$0,90 \pm 0,87$
0,6	333	$0,76 \pm 0,87$
0,4	333	$0,53 \pm 0,84$
0,2	333	$0,02 \pm 0,85$
0,6	343	$1,02 \pm 0,86$
0,6	323	$0,33 \pm 0,85$

З рис. 1 і табл.1 видно, що зменшення кількості КОН приводить до сповільнення реакції. Враховуючи економічну доцільність синтезу МФФСФГЕ, вибираємо каталізатор у кількості 0,6 моля на одну фенольну групу ФФС. Оброблення отриманих експериментальних результатів (табл. 1) в арреніусівських координатах $\lg K_{\text{еф}}$ від $1/T$ (рис. 2) дало можливість визначити ефективну енергію активації такої реакції, яка становить $47,9 \pm 2,84$ кДж/моль.

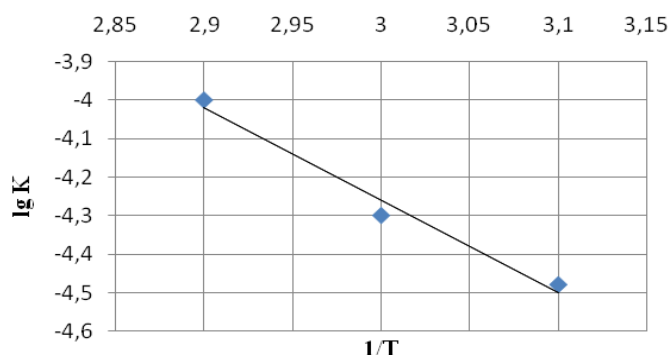


Рис.2. Залежність $\lg K$ від $1/T$ для реакції ФФС з ФГЕ у середовищі ізопропанолу. Кількість ФГЕ – 1,5 моля, КОН – 0,6 моля на одну фенольну групу ФФС.

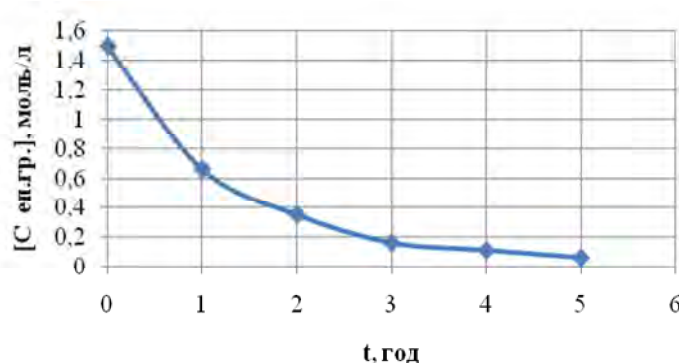


Рис. 3. Залежність зміни концентрації епоксидних груп за 343 К від тривалості реакції між ФФС і ФГЕ. Кількість ФГЕ – 0,75 моля, КОН – 0,6 моля на одну фенольну групу ФФС.

Вплив тривалості процесу на проходження реакції між ФФС і ФГЕ ілюструє рис. 3.

З рис. 3 знаходимо, що практично повне вичерпування епоксидних груп у реакційному середовищі спостерігається за 4–5 годин. Це вказує на повне приєднання молекул ФГЕ до фенольних груп ФФС. Отримані вище результати стали основою методики синтезу МФФСФГЕ.

МФФСФГЕ синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром. У колбі розчиняли 60 г ФФС, 64,8 г ФГЕ і 18,9 г порошкоподібного гідроксиду калію у 200 мл ізопропанолу. Реакційну суміш, перемішуючи та нагріваючи до 343 К, витримували 4 години, охолоджували і додавали 200 мл толуолу. Суміш переносили в ділильну лійку і промивали спочатку 5 % розчином оцтової кислоти, а потім водою до нейтральної реакції. Органічний шар вакуумували до 2/3 об'єму і висаджували петролейним етером. Осад висушували у вакуум-сушильній шафі до постійної маси. Отримали 110,2 г (вихід 88 %) в'язкого продукту темно-брунатного кольору. Продукт не містив епоксидних груп. Молекулярна маса МФФСФГЕ становила 460 г/моль, структура синтезованого продукту підтверджена ІЧ спектроскопічними дослідженнями. У МФФСФГЕ порівняно з вихідною ФФС зменшується інтенсивність смуги поглинання при 3360 см⁻¹, що свідчить про часткову заміну фенольних груп на фрагменти ФГЕ. Наявність фуранового кільця доведена наявністю смуг поглинання при 3140 і 1565 см⁻¹. Приєднання ФГЕ до ФФС зумовлене розкриттям епоксидного кільця молекули ФГЕ з утворенням етерного зв'язку, про що свідчить поява смуги поглинання при 1260 см⁻¹ та смуги поглинання при 1136 см⁻¹, що характеризує вторинну гідроксильну групу.

Синтезована МФФСФГЕ вивчена як компонент епоксидолігомерних сумішей на основі діанової смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3 (табл. 2).

Для порівняння вивчали суміш, яка містила вихідну ФФС (табл.2, комп. I).

Таблиця 2

Склад епоксидолігоестерних сумішей

Компонент	Вміст компонента в суміші, мас. част.		
	I	II	III
ЕД-20	80	90	80
ФФС	20	-	-
МФФСФГЕ	-	10	20
ТГМ-3	20	20	20
ПЕПА	10	10	10

Примітка: ЕД-20 – діанова епоксидна смола з епоксидним числом 20,0%, ПЕПА – поліетиленполіамін.

Таблиця 3

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості, температури структуривання та складу сумішей

Показник	Т, К	Номер суміші за табл. 2	Значення показника за час структуривання, хв				
			24 год. t _{кімн}	20	40	60	80
G	413	I	59	69	81	89	89
		II	46	69	78	82	84
		III	42	63	75	84	88
	433	I	59	72	76	87	87
		II	46	78	83	87	88
		III	42	72	82	86	88
T	413	I	0	0,19	0,46	0,57	0,69
		II	0	0,12	0,30	0,52	0,59
		III	0	0,11	0,28	0,53	0,64
	433	I	0	0,24	0,55	0,71	0,74
		II	0	0,45	0,71	0,76	0,78
		III	0	0,22	0,66	0,74	0,79

Примітки: G – вміст гель-фракції, %; T – твердість плівок за маятниковим приладом М-3, відносні одиниці.

Структурування епоксидолігоестерних сумішей проводили ступінчасто. Спочатку суміш витримували впродовж 24 годин за кімнатної температури, а потім нагрівали при 413 або 433 К протягом 20, 40, 60 і 80 хвилин. Контроль за структурними змінами забезпечено визначенням твердості плівок за маятниковим приладом М-3 та визначенням гель-фракції структурованих їх зразків внаслідок їх екстракції ацетоном у апараті Сокслета протягом 12 годин. Отримані результати подано в табл. 3.

З табл. 3 видно, що введення в епоксидолігоестерну суміш 20 % мас. МФФСФГЕ (комп. III) порівняно з комп. I призводить до зменшення гель-фракції у випадку структурування зразків протягом 24 годин за кімнатної температури. Подальше нагрівання плівок на основі епоксидолігоестерних сумішей вирівнює значення, які стосуються гель-фракції, і тому описані плівки характеризуються гель-фракцією 84–89 %. Підвищення температури до 433 К приводить до збільшення вмісту нерозчинних продуктів за 20 хвилин, але зрештою при структуруванні їх впродовж 80 хвилин отримують продукт, який характеризується вмістом нерозчинних продуктів, які не відрізняються при структуруванні за 413 К. Температура, як і час, впливає на твердість полімерних покрив. Якщо за температури 413 К твердість плівок для комп. III за 80 хвилин становила 0,64 відносної одиниці, то за 433 К її значення – 0,79 відносної одиниці. Як і для гель-фракцій, твердість одержаних плівок суттєво не залежить від складу вихідних сумішей.

З метою встановлення термічної стійкості структурованих сумішей проведено диференційний термогравіметричний їх аналіз (рис. 4).

З рис. 4 знаходимо, що комп. III, яка містить МФФСФГЕ, проявляє дещо нижчу температурну стійкість порівняно із сумішшю, до складу якої входить вихідна ФФС. З іншого боку, встановлено, що введення у епоксидолігоестерну суміш молекулу МФФСФГЕ дає можливість, порівняно з вихідною ФФС (комп. I), підвищувати еластичність та адгезійні властивості плівок на основі епоксидолігоестерних сумішей, які містять молекули ФФС.

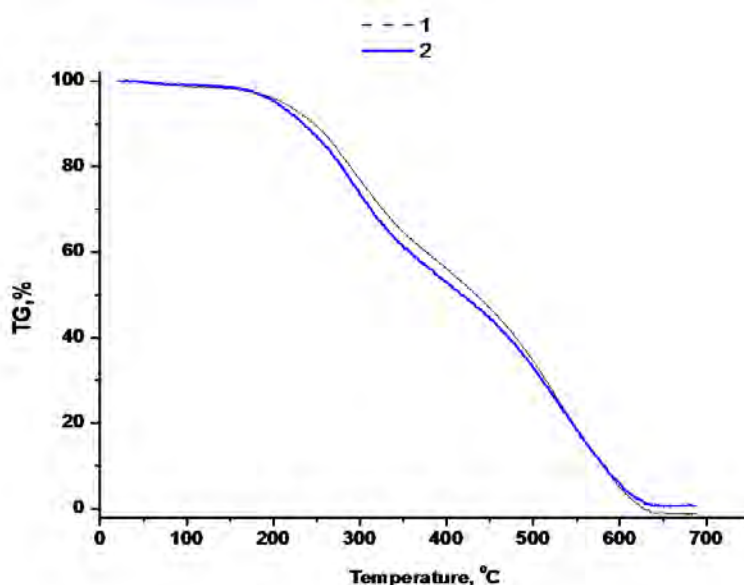


Рис. 4. TG-криві епоксидолігоестерних сумішей: комп. I (крива 1), комп. III (крива 2)

Висновки

Розроблена методика та синтезований продукт хімічної модифікації новолачної фенолоформальдегідної смоли фурфурилгліцидним етером. Синтезований продукт та вихідна фенолоформальдегідна смола вивчені в процесах структурування епоксидолігоестерних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. З використанням диференційного термогравіметричного методу аналізу вивчено термічну стійкість структурованих зразків та встановлено,

що епоксидолігоестерна суміш, у складі якої модифікована феноло-формальдегідна смола, проявляє дещо нижчу термічну стійкість. Водночас показано, що такі суміші мають вищу еластичність та адгезію до скла.

1. Gardziella A., Pilato L. A and Knop A.: *Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Standardization, Safety and Ecology, 2nd ed* // Sprinder-Verlag: Berlin; 2000. 2. Knop A. and Schieb W.: *Chemistry and Application of Phenolic* // Sprinder-Verlag: New York, 1979. 3. Наубова Т. М. *Исследование деструкции, протекающей при нагревании модифицированных азотосодержащими соединениями фенолоформальдегидных олигомеров* // *Пласт. массы.* – 2008, № 11. – с. 20-23. 4. Ranjana Yadav and Deepak Srivastava. *Studies on Cardand-Based Eepoxidized Novolac Resin and its Blends* // *Chemistry and Chemical Technology.* – 2008. – v.2, № 3. – p. 173-184. 5. Кочнова З. А., Тузова С. Ю., Ахметьева Е. И., Горбунова И. Ю. и Цейтлин Г. М. *Некоторые закономерности структурообразования эпоксифенольных композиций* // *Высокомолекулярные соединения, Серия А.* – 2006. – Том 48, № 11. – С. 1900–2000. 6. Базиляк Л. І., Братичак М. М., Духачек В. *Полігліциділфенолоформальдегідні смоли з пероксидними групами і каучуковмісні композиції на їх основі* // *Укр. хім журнал.* – 2001. – Т. 67, № 1. – С. 61–64. 7. Пучин В. А., Братичак М. Н., Дончак В. А. *Модифицирование фенолоформальдегидных смол органическими перекисями* // *Пласт. массы.* – 1978. – № 6. – С. 75–76. 8. Братичак М. М., Березовська М. М. *Синтез і властивості пероксидних олигомерів на основі полігліциділфенолоформальдегідних смол* // *Укр. хім. журнал.* – Т. 60, № 1. – С. 96–101. 9. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко. *Лабораторний практикум по химии и технологии ВМС.* – 1972. – С. 247.

УДК 665.637

Мохаммад Шакир Абд Ал-Амері, О.Б. Гринишин, І.І. Сабан
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

МОДИФІКУВАННЯ ЗАЛИШКОВОГО БІТУМУ ОРХОВИЦЬКОЇ НАФТИ ПОЛІМЕРАМИ

Ї Мохаммад Шакир Абд Ал-Амері, Гринишин О.Б., Сабан І.І., 2012

Описано особливості процесу модифікування залишкового бітуму орховицької нафти полімерами. Для цього використано різні типи поліетилену і нафтополімерних смол. Показано, що введення цих речовин до складу бітуму покращує експлуатаційні властивості останніх.

Ключові слова: бітум, модифікування, нафтополімерна смола.

The peculiarities of residual bitumen modification of Orkhovitsk oil by polymers have been determined. Different types of polyethylene and petroleum resins were used. The introduction of the mentioned compounds improves the bitumen operational properties.

Key words: bitumen, modification, petroleum resin.

Постановка проблеми

У Львівській області добувають орховицьку нафту з унікальними властивостями. Це важка високосірчиста нафта з вмістом сірки понад 6,0 % мас. та сумарним вмістом асфальтосмолистих речовин понад 33,0 % мас. Орховицьку нафту переробляють на спеціально спорудженій для цього технологічній установці, що є структурною одиницею ДК «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України». Основним продуктом переробки є залишковий (дистилятний) бітум, який не задовольняє вимог нормативних документів до товарних нафтових бітумів, а його якість залежить лише від