

ANNA ŻMIHORSKA-GOTFRYD

Politechnika Rzeszowska  
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych  
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-114 Rzeszów  
e-mail: anzmigot@prz.rzeszow.pl

## Wpływ modyfikacji rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej produktami chemicznej degradacji poli(tereftalanu etylenu) na jej właściwości

EFFECT OF RESOL PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN MODIFICATION WITH THE PRODUCTS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) CHEMICAL DEGRADATION ON THE PROPERTIES OF THE RESIN

**Summary** — There were synthesized the resol phenol-formaldehyde resins (PF) modified with various amounts (up to 20 wt. %) of the products of poly(ethylene terephthalate) [PET(N)] chemical degradation (glycolysis). NaOH or NH<sub>4</sub>OH solutions were used as reaction catalysts. Some physico-chemical properties of modified PF resins were determined (Table 1 and 2) and their structures have been confirmed using GPC method and IR spectroscopy (Figs. 1—5, Table 3). The resins contained very low amounts of free formaldehyde (*ca.* 0.2 %) and phenol (1.76—3.75 %) whereas dry mass content was in the range 66—80 %. Modified resins showed very good thermal stability (Table 4) and the varnish coatings made of them showed good adhesion to metal surface as well as elasticity and impact strength (Table 5 and 6). Application of PET degradation products to PF resins modification creates the possibility of PET wastes utilization and enables to obtain a new kind of resins showing good functional properties.

**Key words:** resol phenol-formaldehyde resin, PET chemical degradation, modification, free formaldehyde or phenol content, thermal stability, protective coatings.

Rezolowe żywice fenolowo-formaldehydowe (PF) otrzymywane w wyniku reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem w środowisku zasadowym są wprawdzie najstarszymi polimerami syntetycznymi, jednak ze względu na niską cenę, dostępność surowców oraz korzystne właściwości nadal zajmują istotną pozycję na rynku polimerów. Niekorzystne użytkowe cechy tych żywic po usieciowaniu, tj. kruchość i twardość, nieco ograniczają ich zastosowanie [1, 2]. Wady te można wyeliminować na drodze modyfikacji fizycznej lub chemicznej. Dlatego też wciąż pojawia się wiele publikacji dotyczących modyfikacji chemicznej rezoli PF różnymi związkami — zarówno małowcząsteczkowymi, jak i polimerowymi [3—6].

Niniejsza praca dotyczy nieopisanego dotychczas w literaturze sposobu chemicznej modyfikacji PF na eta-

pie kondensacji produktami degradacji poli(tereftalanu etylenu) (PET).

Produkty glikolizy PET stosowano do modyfikacji wielu polimerów [7—9]. W odniesieniu do fenoplastów, znaleziono jednak informacje jedynie na temat wykorzystania odpadów PET do otrzymywania żywic PF używanych w produkcji tłoczyw [10], do wytwarzania materiałów kompozytowych PF/PET metodą wytlaczania [11] oraz do syntezy kleju na podstawie nowolakowej żywicy PF, charakteryzującego się dobrą odpornością na ścinanie i oddzieranie [12]. Zatem uznano za celowe scharakteryzowanie wpływu produktów powstających z PET w wyniku jego glikolizy w obecności wybranych katalizatorów na właściwości modyfikowanej tymi produktami rezolowej żywicy PF. Wcześniej podobne badania zostały przeprowadzone w odniesieniu do żywic epoksydowych [13].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Modyfikowane rezolowe żywice fenolowo-formaldehydowe otrzymywano stosując następujące surowce:

- fenol (Fluka AG);
- formalina 36-proc. (POCH Gliwice);
- wodorotlenek sodowy cz.d.a (POCH Gliwice);
- amoniak 25-proc. (POCH Gliwice);
- PET(N) — produkt degradacji PET w glikolu etylenowym w obecności *n*-propyloaminy o następujących właściwościach fizykochemicznych [14]: liczba hydroksylowa 662 mg KOH/g, temperatura topnienia 66—69 °C, gęstość (temp. 20 °C) 1,22 g/cm<sup>3</sup>;

— naważki analityczne: 0,1M HCl i 0,1M NaOH (POCH Gliwice).

### Otrzymywanie modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych

W kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 94 g (1 mol) fenolu, 90 ml 36-proc. formaliny (1,1 mola CH<sub>2</sub>O) i 6,66 g (0,042 mola) 25-proc. roztworu NaOH. Zawartość kolby ogrzewano w ciągu 90 min w temp. 80 °C, następnie dodano modyfikator PET(N) w ilości 5 % mas. w przeliczeniu na ilość wprowadzonych substratów i całość ogrzewano przez 120 min w temp. 95—96 °C. Otrzymaną żywicę odwodniono w wyparce próżniowej (10 mm Hg = 1,33 kPa) w temp. 75±1 °C w ciągu 45 minut.

W taki sam sposób przeprowadzono syntezy żywic zawierających 10, 15 lub 20 % mas. modyfikatora. Drugą serię syntez wykonano w identycznych warunkach z zastosowaniem 0,015 mola NH<sub>4</sub>OH jako katalizatora reakcji.

### Charakterystyka modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych

Określono następujące właściwości fizykochemiczne modyfikowanych żywic:

- gęstość za pomocą piknometru wg normy PN-ISO 1183:1987,
- lepkość za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Rheotest RV2 wg normy PN-ISO 9371:1993,
- zawartość wolnego formaldehydu metodą siarczynową [15],
- zawartość wolnego fenolu metodą bromianometryczną wg normy PN-75/C-89044,
- zawartość substancji nielotnych wg normy PN-ISO 8618:1999.

W celu scharakteryzowania oddziaływania modyfikatora z żywicą PF zastosowano spektroskopię w podczerwieni i chromatografię żelową.

Widma w podczerwieni rejestrowano w zakresie 600—4000 cm<sup>-1</sup> za pomocą aparatu „FT-IR PARAGON

1000” techniką HATR, stosując próbki w postaci błony na kryształach ZnSe.

Skład chemiczny i rozkład ciężarów cząsteczkowych modyfikowanych żywic PF określano przy użyciu chromatografu żelowego firmy Knauer (Niemcy) wyposażonego w układ 3 kolumn typu „Plgel Mixed-E” o wymiarach 300 × 7,5 mm z wypełnieniem typu „Eurogel” stanowiącym ziarna średnicy 3 μm. Zastosowano detektor refraktometryczny (RI). Warunki pomiarów były następujące: temperatura 30±0,1 °C, przepływ eluentu 0,8 ml/min; jako rozpuszczalnik zastosowano tetrahydrofuran odwodniony nad metalicznym sodem.

Zbadano także stabilność termiczną wybranych żywic z zastosowaniem derywatografu MOM (Węgry). W tym celu próbkę o masie 100 mg ogrzewano z szybkością 10 °C/min w powietrzu, w przedziale temp. 20—1000 °C. Na podstawie krzywych DTA, DTG i TG wyznaczano temperaturę początku rozkładu (*T<sub>p</sub>*), temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości rozkładu (*T<sub>maks</sub>*) oraz wartości temperatury odpowiadające 10-proc., 20-proc. i 50-proc. ubytkowi masy (odpowiednio *T<sub>10%</sub>*, *T<sub>20%</sub>* i *T<sub>50%</sub>*) [16, 17].

### Otrzymywanie i badanie powłok lakierniczych

Kolejnym etapem pracy było zastosowanie modyfikowanych żywic do otrzymywania powłok lakierniczych. Badania wykonano stosując znormalizowane płytki szklane i stalowe, na które nanoszono aplikatorem warstwę żywicy grubości 60 μm. Naniesione powłoki utwardzano w temp. 130 ± 1 °C w ciągu 2 h. Oznaczano następujące właściwości utwardzanych powłok:

- przyczepność do podłoża metodą siatki nacięć wg normy PN-80/C-81531,
- odporność na uderzenie za pomocą aparatu Du-Ponta zgodnie z normą PN-EN ISO 6272:1999,
- twardość względną za pomocą wahadła Persoza wg normy PN-79/C-81530,
- elastyczność wg normy PN-54/C-81526.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Jak już wspomniano, modyfikowane rezole PF były syntetyzowane w obecności dwóch katalizatorów: wodorotlenku amonowego i wodorotlenku sodowego, z udziałem (do 20 % mas.) modyfikatora — produktu chemicznej degradacji poli(tereftalanu etylenu) PET(N). Modyfikator ten był mieszaniną tereftalanu bis(2-hydroksyetylu) i glikolu etylenowego (ok. 15—16 %), a jego zastosowanie wydawało się interesujące ze względu na całkowitą i szybką rozpuszczalność w hydroksymetylowych pochodnych fenolu oraz prawdopodobny udział w reakcji kondensacji (obecność grup OH).

Z tabeli 1 wynika, że żywice otrzymane w obecności NH<sub>4</sub>OH mają porównywalną gęstość (w przedziale 1,19—1,22 g/cm<sup>3</sup>) niezależnie od zawartości modyfikatora, natomiast ich lepkość w istotny sposób zależy od

tej zawartości, zmniejszając się wraz z jej wzrostem. Zawartość substancji nielotnych waha się w granicach 66–80 % i kierunek wpływu modyfikatora jest tu trudny do uchwycenia.

**Tabela 1.** Właściwości fizykochemiczne rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych modyfikowanych produktem degradacji PET(N) i syntetyzowanych w obecności NH<sub>4</sub>OH

**Table 1.** Physicochemical properties of resol phenol-formaldehyde resins modified with PET(N) degradation product and synthesized at NH<sub>4</sub>OH presence

Właściwości żywicy	Ilość modyfikatora PET(N) % mas.				
	0	5	10	15	20
Gęstość, g/cm <sup>3</sup> (w temp. 20 °C)	1,16	1,22	1,20	1,20	1,19
Lepkość, $\eta \cdot 10^{-3}$ mPa · s (w temp. 23 °C)	61	148	54	26,7	14
Zawartość substancji nielotnych, %	61,20	78,17	80,20	74,60	66,00
Zawartość wolnego formaldehydu, %	2,6	<0,1	<0,1	0,2	0,2
Zawartość wolnego fenolu, %	6,25	3,76	3,31	3,25	3,08

Na uwagę zasługuje niewielka zawartość wolnego fenolu w modyfikowanych żywicach, zmniejszająca się wraz ze wzrostem dodatku modyfikatora (3,76 % → 3,08 %). Żywice charakteryzują się też bardzo małą zawartością wolnego formaldehydu (0,2 %), często nawet poniżej granicy jego wykrywalności, jak to jest w przypadku małych zawartości modyfikatora (5 i 10 % mas.).

Z porównania zawartych w tabeli 1 właściwości niemodyfikowanej żywicy PF i produktów jej modyfikacji wyraźnie widać różnice — na korzyść modyfikatorów — w zawartości części nielotnych i, zwłaszcza, zawartości wolnych substratów.

Analizując właściwości fizykochemiczne żywic modyfikowanych w obecności NaOH jako katalizatora (ta-

**Tabela 2.** Właściwości fizykochemiczne rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych modyfikowanych produktem degradacji PET(N) i syntetyzowanych w obecności NaOH

**Table 2.** Physicochemical properties of resol phenol-formaldehyde resins modified with PET(N) degradation product and synthesized at NaOH presence

Właściwości żywicy	Ilość modyfikatora PET(N) % mas.			
	5	10	15	20
Gęstość, g/cm <sup>3</sup> (w temp. 20 °C)	1,13	1,15	1,23	1,20
Lepkość, $\eta \cdot 10^{-3}$ mPa · s (w temp. 23 °C)	380	183	75	35
Zawartość substancji nielotnych, %	67,00	76,50	69,90	72,12
Zawartość wolnego formaldehydu, %	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zawartość wolnego fenolu, %	2,75	2,35	1,90	1,73

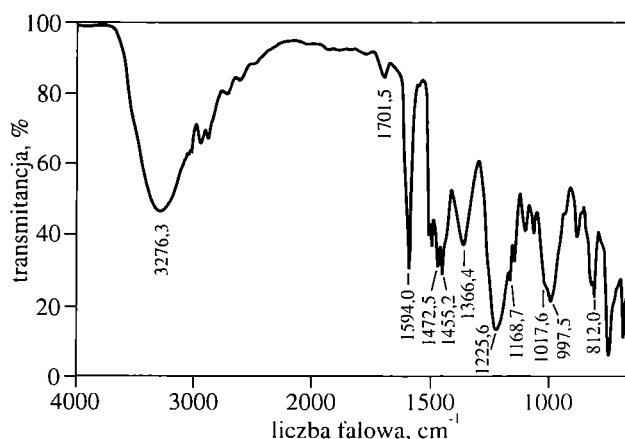
bela 2) zauważa się, że mają one bardziej zróżnicowaną gęstość (1,13–1,23 g/cm<sup>3</sup>), na ogół wzrastającą wraz ze wzrostem udziału modyfikatora. Natomiast ich lepkość, mieszcząca się w przedziale 380–53 mPa · s, wraz ze wzrostem tego udziału zmniejsza się. I te żywice charakteryzują się dużą zawartością substancji nielotnych mieszcząca się w przedziale 67–76 %; ogólnie biorąc, jest ona jednak nieco mniejsza niż w przypadku żywic syntetyzowanych pod wpływem NH<sub>4</sub>OH. Na szczególne podkreślenie zasługuje niemal zupełny brak wolnego formaldehydu (<0,1 %) i bardzo mała zawartość wolnego fenolu w żywicach (1,73–2,75 %).

Zawartość fenolu i formaldehydu w istotny sposób wpływa na właściwości użytkowe i przetwórcze żywic, albowiem obecność fenolu zmniejsza ich odporność na światło, podczas gdy wolny formaldehyd pogarsza warunki bhp podczas przetwórstwa i użytkowania wyrobów. Problem ograniczenia zawartości wolnych substratów w wyrobach z PF jest wciąż aktualnym zadaniem do rozwiązania.

Duża zawartość substancji nielotnych w omawianych żywicach świadczy o małej zawartości wody i innych związków małowcząsteczkowych, których obecność niekorzystnie wpływa na proces utwardzania, powodując spęcherzenia i pęknięcia na powierzchni wyrobów.

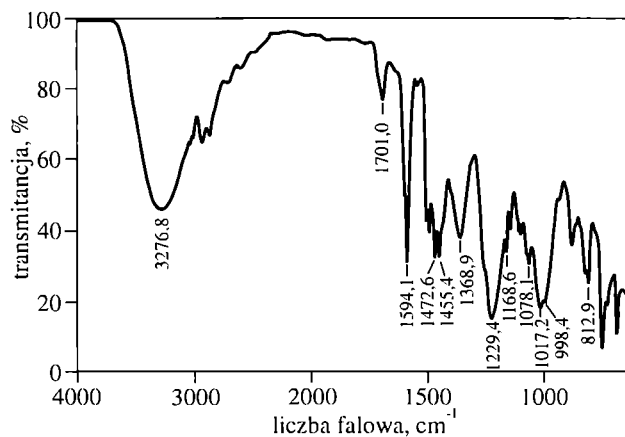
Wydaje się więc, że stosowanie PET(N) do modyfikacji rezolowych żywic PF na etapie kondensacji pozwala w znacznym stopniu poprawić niektóre ich właściwości.

Rysunki 1–3 przedstawiają widma IR wybranych żywic, modyfikowanych odpowiednio 5 i 10 % mas. PET(N) w obecności NH<sub>4</sub>OH jako katalizatora oraz żywicy modyfikowanej 20 % mas. PET(N) w obecności NaOH. Wszystkie one wykazują duże podobieństwo w występowaniu charakterystycznych pasm absorpcyjnych i z tego względu zostaną omówione wspólnie, mianowicie:



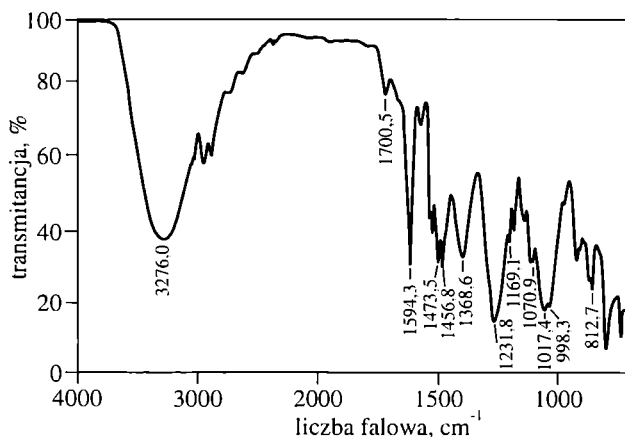
**Rys. 1.** Widmo IR żywicy PF modyfikowanej 5 % mas. PET(N) w obecności NH<sub>4</sub>OH

**Fig. 1.** IR spectrum of PF resin modified with 5 wt. % of PET(N) at NH<sub>4</sub>OH presence



Rys. 2. Widmo IR żywicy PF modyfikowanej 10 % mas. PET(N) w obecności  $\text{NH}_4\text{OH}$

Fig. 2. IR spectrum of PF resin modified with 10 wt. % of PET(N) at  $\text{NH}_4\text{OH}$  presence



Rys. 3. Widmo IR żywicy PF modyfikowanej 20 % mas. PET(N) w obecności  $\text{NaOH}$

Fig. 3. IR spectrum of PF resin modified with 20 wt. % of PET(N) at  $\text{NaOH}$  presence

— pasma przy  $3276\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od drgań rozciągających O-H, świadczące o obecności grup -OH fenolowych i alkoholowych;

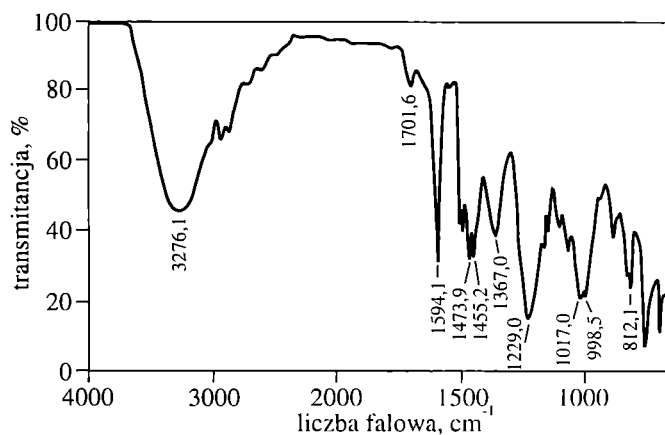
— pasma przy ok.  $1229\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od drgań rozciągających C-O, świadczące o obecności grup wodorotlenowych związanych z pierścieniem aromatycznym;

— pasma potwierdzające obecność ugrupowań eterowych występujące w zakresie  $1168\text{--}1105\text{ cm}^{-1}$ , natomiast na obecność grup hydroksymetylowych wskazują pasma w zakresie  $998\text{--}1017\text{ cm}^{-1}$ ;

— pasma w zakresie  $812\text{--}884\text{ cm}^{-1}$  wskazujące na podstawienie pierścieni aromatycznych w położeniach 2-, 4- i 6- oraz pasma  $1500\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$  potwierdzające również obecność pierścieni aromatycznych;

— pasma przy  $2881\text{--}2947\text{ cm}^{-1}$  i  $1455\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$  wskazujące na obecność mostków metylenowych.

Rysunek 4, dla porównania, pokazuje widmo niemodyfikowanej, rezolowej żywicy PF. Można było sądzić, że na podstawie widm IR modyfikowanych żywic PF

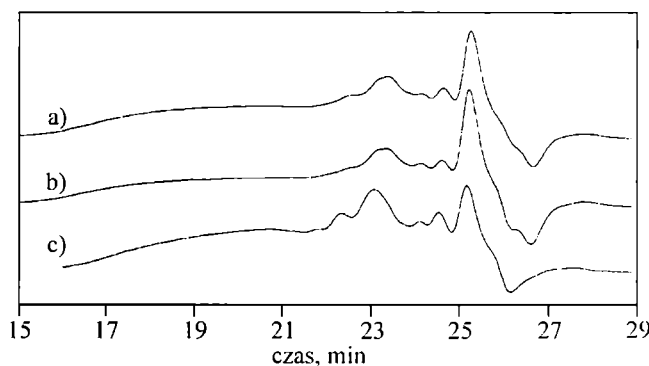


Rys. 4. Widmo IR niemodyfikowanej żywicy PF otrzymanej w obecności  $\text{NH}_4\text{OH}$

Fig. 4. IR spectrum of PF unmodified resin synthesized at  $\text{NH}_4\text{OH}$  presence

będzie możliwe potwierdzenie zakładanego sposobu modyfikacji w wyniku reakcji grup hydroksymetylowych pochodnych fenolu z grupami hydroksylowymi tereftalanu bis(2-hydroksyetylu), dzięki ocenie zmiany intensywności pasm absorpcji grup hydroksymetylowych w zakresie  $998\text{--}1017\text{ cm}^{-1}$  oraz ugrupowań dime-tylenoeterowych w zakresie  $1100\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ . Okazało się, że zaobserwowane niewielkie różnice w intensywności tych pasm nie mogą jednak stanowić podstawy do określenia sposobu oddziaływania modyfikatora i żywicy PF.

Wyniki analizy metodą GPC dwóch żywic modyfikowanych oraz żywicy niemodyfikowanej wskazują, że modyfikator wbudowuje się w cząsteczkę rezolu PF. Potwierdza to wzrost wartości  $M_n$  i  $M_w$  modyfikowanych żywic w porównaniu z żywicą niemodyfikowaną (tabela 3), jak również krzywe elucji przedstawione na rys. 5. W przypadku modyfikowanych żywic wyższe



Rys. 5. Krzywe GPC rezolowych żywic PF: (a) — modyfikowanej dodatkiem 5 % mas. PET(N); (b) — modyfikowanej dodatkiem 10 % mas. PET(N); (c) — niemodyfikowanej

Fig. 5. GPC curves of resol PF resins: (a) — modified with 5 wt. % of PET(N), (b) — modified with 10 wt. % of PET(N), (c) — unmodified

oligomery pojawiają się w eluacie po 15 minutach, natomiast w przypadku niemodyfikowanej żywicy — po 16 minutach.

**T a b e l a 3.** Wyniki analizy metodą GPC wybranych modyfikowanych żywic PF oraz żywicy niemodyfikowanej

**T a b l e 3.** Results of GPC analyses of some modified PF resins and unmodified one

Rodzaj żywicy	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
PF niemodyfikowana	340	1165	3,37
PF + 5 % PET(N)	353	1386	3,92
PF + 10 % PET(N)	390	1422	3,65

**T a b e l a 4.** Stabilność termiczna (wyniki TGA) usieciowanych żywic PF modyfikowanych dodatkiem PET(N)

**T a b l e 4.** Thermal stability (TGA data) of cured PF resins modified with PET(N)

Rodzaj żywicy	$T_p$ K (°C)	$T_{10\%}$ K (°C)	$T_{20\%}$ K (°C)	$T_{50\%}$ K (°C)	$T_{maks}$ K (°C)
PF niemodyfikowana <sup>*)</sup>	623 (350)	433 (160)	693 (420)	843 (570)	713 (430)
PF + 5 % PET(N) <sup>**)</sup>	673 (400)	443 (170)	793 (520)	1153 (880)	773 (500)
PF + 10 % PET(N) <sup>**)</sup>	548 (275)	433 (160)	713 (440)	1043 (770)	798 (525)
PF + 20 % PET(N) <sup>**)</sup>	468 (195)	413 (140)	703 (430)	1003 (730)	793 (520)
PF + 20 % PET(N) <sup>***)</sup>	463 (190)	413 (140)	683 (410)	983 (710)	780 (507)

<sup>\*)</sup> Żywica handlowa PF-214 z ZTS Pustków.

<sup>\*\*)</sup> Żywice syntetyzowane w obecności  $\text{NH}_4\text{OH}$  jako katalizatora.

<sup>\*\*\*)</sup> Żywica syntetyzowana w obecności  $\text{NaOH}$  jako katalizatora.

Wyniki badań stabilności termicznej utwardzonych, modyfikowanych żywic PF przedstawia tabela 4. Temperatura początku rozkładu ( $T_p$ ) mieści się w przedziale 463—673 K (190—400 °C) i, jak można zauważyć, ulega obniżeniu wraz ze wzrostem ilości modyfikatora w żywicy. Podobne zjawisko obserwuje się w przypadku temperatury odpowiadającej 10-proc., 20-proc. i 50-proc. ubytkowi masy, natomiast wartość temperatury maksymalnego ubytku masy, praktycznie biorąc, nie zależy od udziału PET(N). Na stabilność termiczną nie wywiera też raczej wpływu rodzaj katalizatora użytego do syntezy; można to zauważyć porównując wyniki dotyczące żywic zawierających 20 % mas. modyfikatora otrzymanych wobec  $\text{NH}_4\text{OH}$  i  $\text{NaOH}$ .

Zamieszczone dla porównania wyniki badań niemodyfikowanej, handlowej żywicy fenolowo-formaldehydowej świadczą o tym, że jest ona mniej stabilna termicznie niż omawiane żywice PF modyfikowane dodatkiem PET(N). Na przykład, temperatura  $T_{50\%}$  jest o 310 °C niższa w porównaniu z żywicą PF modyfikowaną dodatkiem 5 % mas. PET(N). Można przypuszczać, że zwiększenie stabilności żywic modyfikowanych wy-

nika z wprowadzenia ugrupowań aromatycznych zawartych w modyfikatorze.

**T a b e l a 5.** Właściwości powłok otrzymanych z rezolowych żywic PF modyfikowanych dodatkiem PET(N), syntetyzowanych w obecności  $\text{NH}_4\text{OH}$

**T a b l e 5.** Properties of coatings made of rezol PF resins modified with PET(N) and synthesized at  $\text{NH}_4\text{OH}$  presence

Właściwości powłok	Ilość modyfikatora PET(N) % mas.			
	5	10	15	20
Przyczepność do podłoża, stopnie	2	2	2	2
Odporność na uderzenie, cm	35	35	35	35
Twardość względna	0,710	0,806	0,899	0,916
Elastyczność, mm	8	8	12	12

**T a b e l a 6.** Właściwości powłok otrzymanych z rezolowych żywic PF modyfikowanych dodatkiem PET(N), syntetyzowanych w obecności  $\text{NaOH}$

**T a b l e 6.** Properties of coatings made of rezol PF resins modified with PET(N) and synthesized at  $\text{NaOH}$  presence

Właściwości powłok	Ilość modyfikatora PET(N) % mas.			
	5	10	15	20
Przyczepność do podłoża, stopnie	1	1	1	1
Odporność na uderzenie, cm	35	35	40	40
Twardość względna	0,630	0,675	0,730	0,802
Elastyczność, mm	6	6	8	12

Tabele 5 i 6 zawierają dane dotyczące badań właściwości powłok lakierniczych, otrzymanych na podstawie modyfikowanych żywic. Powłoki wykazują więc bardzo dobrą bądź dobrą przyczepność do podłoża metalowego, wynoszącą odpowiednio 1 stopień i 2 stopnie (w skali pięciostopniowej) w zależności od rodzaju zastosowanego katalizatora. Odporność na uderzenia mieści się w przedziale 35—40 cm, przy czym ilość wprowadzonego modyfikatora nie wywiera tu istotnego wpływu, podczas gdy twardość względna i elastyczność wyraźnie zależą od udziału PET(N) w żywicy. Wraz ze wzrostem jego udziału zwiększa się mianowicie twardość w przedziale 0,710—0,916 w odniesieniu do żywic syntetyzowanych w obecności  $\text{NH}_4\text{OH}$  oraz w przedziale 0,630—0,802 w przypadku zastosowania  $\text{NaOH}$  jako katalizatora. Elastyczność natomiast ulega wówczas zmniejszeniu, co może być spowodowane usztywnieniem łańcuchów wskutek wprowadzenia pochodzących z modyfikatora pierścieni aromatycznych. W przeciwieństwie do niemodyfikowanych żywic PF, które wykazują tak dużą kruchość, że w ogóle nie nadają się na powłokę, uzyskane w niniejszej pracy żywice mogą znaleźć zastosowanie w różnych zabezpieczeniach antykorozyjnych.

## PODSUMOWANIE

Do chemicznej modyfikacji rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej w procesie kondensacji zastosowano produkt degradacji PET(N) otrzymany w wyniku aminolizy PET w środowisku glikolu etylenowego, w obecności *n*-propyloaminy jako katalizatora.

Uzyskano żywice o korzystnych właściwościach fizykochemicznych, zwłaszcza pod względem małej zawartości wolnego formaldehydu i fenolu oraz dużej zawartości substancji nielotnych. Stwierdzono, że wprowadzenie PET(N) w ilości 5–20 % mas. powoduje zwiększenie stabilności termicznej żywic w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą PF. Próby zastosowania otrzymanych żywic do powłok ochronnych potwierdziły ich przydatność do tego celu. Powłoki charakteryzowały się bardzo dobrą bądź dobrą przyczepnością do podłoża metalowego, stosunkowo dobrą odpornością na uderzenia oraz zadowalającą elastycznością. Wyniki pracy wskazują również na możliwość efektywnego i ekologicznego zagospodarowania odpadów z PET.

## LITERATURA

1. Szlezynger W.: „Tworzywa sztuczne”, Oficyna Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.

2. Knop A., Pilato L. A.: „Phenolic Resin, Chemistry, Applications and Performance”, Springer-Verlag, Berlin 1985.
3. Rao M. P., Rao B. S. M., Rajan C. R.: *Polymer* 1998, 61, 283.
4. Gao J., Liu Y., Wang F.: *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 207.
5. Żmihorska-Gotfryd A.: *Polimery* 2000, 45, 687.
6. Turunen M., Alvila L., Pakkanen T. T., Rainio J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 582.
7. Praca zbiorowa (red. Błędzki A.): „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997.
8. Kadkin O., Osajda K., Kaszyński P., Barber T. A.: *J. Polym. Sci., Part A*, 2003, 41, 1114.
9. Kacperski M., Spychaj T.: *Polym. Adv. Technol.* 1999, 10, 620.
10. *Pat. pol.* 75 272 (1975).
11. *Pat. europ.* 879 845 (1998).
12. *Pat. jap.* 09260439 (1997); *CA* 1987, 106, 157407t.
13. Bożek-Buniowska I.: Praca dyplomowa, Politechnika Rzeszowska, 2001.
14. Żmihorska-Gotfryd A.: Praca niepublikowana.
15. Kastierina L., Kalinina T. N.: „Analiza chemiczna tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 1965.
16. Penczek P., Rudnik E., Arczewska B., Ostrysz R.: *Polimery*, 1995, 40, 464.
17. Rudnik E., Dobkowski Z., Myśliński P.: *Polimery*, 1992, 37, 212.

Otrzymano 30 VII 2003 r.  
Wersja skorygowana 3 XII 2003 r.