

ANNA ŻMIHORSKA-GOTFRYD

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Powstańców Warszawy 6/1, 35-595 Rzeszów

Żywice fenolowo-formaldehdowe modyfikowane glikolami i polieterolami — otrzymywanie i właściwości

PREPARATION AND PROPERTIES OF GLYCOL- AND POLYETHEROL-MODIFIED PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

Summary — Phenol-formaldehyde resins were modified with di- and tri-functional Rokopol-type polyetherols (Table 1) and with selected glycols: 1,2-ethanediol, 2,2-oxidiethanol or 1,4-butanediol. Modification conditions for, and physicochemical property data on the resulting resins were determined (Tables 3, 4) and IR spectra (Figs. 1, 2) were recorded to characterize the structure of the resins. In the modified resins, dry weight and free monomer contents were found to be respectively high and low. Varnish coatings were prepared from the modified resins. The coatings exhibited a very good adhesion to the substrate; their elasticity, impact strength and hardness were related to the modifier nature (Tables 5, 6). Difunctional polyetherols (*e.g.*, Rokopol D2002) were best modifiers. The modified resins showed a high thermal resistance (Table 7) in terms of TGA data.

Key words: phenol-formaldehyde resins, chemical modification, polyetherols, diols, varnish coatings, service properties.

Fenoplasty zalicza się do grupy najwcześniej poznanych polimerów syntetycznych, a niska cena i łatwa dostępność surowców oraz duża wydajność procesów technologicznych powodują stały wzrost produkcji tych polimerów. Wyroby otrzymywane na podstawie fenoplastów charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, odpornością cieplną oraz odpornością na wodę i środowiska korozyjne, a także korzystnymi właściwościami elektroizolacyjnymi. Fenoplasty są powszechnie stosowane do wytwarzania tłoczyw, tworzyw warstwowych, klejów i lakierów oraz jako spoiwo do materiałów formierskich [1, 2].

Ogólne określenie "fenoplasty" obejmuje produkty polikondensacji fenolu lub jego pochodnych z aldehydami, głównie z formaldehydem. W zależności od warunków prowadzenia reakcji (stosunek molowy substratów, rodzaj katalizatora, temperatura) otrzymuje się żywice rezolowe bądź nowolakowe, różniące się budową i właściwościami [3]. Rezolowe żywice fenolowo-formaldehdowe wciąż znajdują się w centrum zainteresowania wielu badaczy; za pomocą nowoczesnych technik badawczych, m.in. spektroskopii ¹³C-NMR, GPC i DSC, analizuje się budowę tych żywic w zależności od warunków syntezy [4, 5].

Różnorodne zastosowania fenoplastów powodują konieczność ich modyfikacji w celu poprawy niektórych

właściwości. Powszechnie znany jest sposób modyfikacji na drodze alkoksylowania, polegający na eteryfikacji grup hydroksymetylowych alkoholami (najczęściej 1-butanolem), i ewentualnym dalszym przeeteryfikowaniu 1-oktaniem [6]. Ten sposób modyfikacji wykorzystuje się podczas otrzymywania żywic do powłok lakierniczych. W celu zwiększenia przyczepności żywic fenolowych do forniru w produkcji laminatów modyfikowano je ϵ -kaprolaktamem [7, 8] lub olejem tungowym [9]. W procesie otrzymywania powłok antykorozyjnych do metali, żywice fenolowo-formaldehdowe modyfikowano kwasami tłuszczowymi zawartymi w oleju sojowym [10].

Zgodnie z [11], otrzymano eteryfikowane 1,6-heksanodiolom żywice fenolowo-formaldehdowe o doskonałej elastyczności, nadające się do otrzymywania powłok. Powłoki o bardzo dobrej odporności chemicznej i twardości uzyskano modyfikując żywicę rezolową poliestrem na podstawie kwasu izoftalowego i glikolu neopentylowego [12]. Jako spoiwo do produkcji laminatów stosowano rezol modyfikowany żywicą cyklopentadienową; modyfikowana żywica charakteryzowała się odpornością na działanie rozpuszczalników i dobrymi właściwościami dielektrycznymi [13].

Wirpsza i współprac. otrzymali modyfikowane różnymi karbaminianami elastyczne żywice fenolowo-for-

maldehydowe, które oprócz dobrej elastyczności wykazywały doskonałą adhezję do szkła i metalu [14]. W jednym z patentów japońskich [15] przedstawiono sposób modyfikacji rezolu glikolem etylenowym. Uzyskano żywicę o dużej zawartości suchej masy i małej zawartości wolnego formaldehydu, a powłoka ochronna wykonana z tej żywicy była elastyczna.

Modyfikacja żywic fenolowo-formaldehadowych *n*-butyloaminą prowadzi do jonowymiennej żywicy służącej do chelatowania jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} [16]. Badaniem błonotwórczych właściwości żywic rezolowych modyfikowanych kwasami tłuszczowymi oraz ich zastosowaniem zajmowano się w pracy [17]. Niedawno pojawiły się również informacje na temat możliwości otrzymywania kompozycji klejowych na podstawie żywic fenolowo-formaldehadowych modyfikowanych produktami hydrolizy poli(tereftalanu etylenu) [18].

W dostępnej literaturze brak było informacji dotyczących możliwości uelastycznienia rezoli w wyniku ich modyfikacji za pomocą polieteroli, dlatego też wydało się pożądane uzupełnienie tej luki. Celem niniejszej pracy była więc chemiczna modyfikacja rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych wybranymi diolami i polieterolami, określenie fizykochemicznych właściwości produktów modyfikacji oraz ocena właściwości powłok na podstawie tych produktów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W syntezach modyfikowanych rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych zastosowano następujące substraty:

— polieterole: "Rokopol D2002", "Rokopol 750D", "Rokopol 7P", "Rokopol M-12" i "Rokopol 330" (Z.Ch. SA Rokita w Brzegu Dolnym, por. tabela 1);

T a b e l a 1. Charakterystyka polieteroli użytych do modyfikacji żywic fenolowo-formaldehadowych [19]

T a b l e 1. Property data on polyetherols used to modify phenol-formaldehyde resins [19]

Typ polieterolu	Budowa chemiczna	Ciężar cząsteczkowy g/mol	Liczba hydroksylowa mg KOH/g	Liczba kwasowa mg KOH/g
"Rokopol D2002"	polioksypropylenodiol	2000	57	0,10
"Rokopol 750D"	polioksypropylenodiol	750	155	0,10
"Rokopol 7P"	polioksypropylenodiol	450	242	0,10
"Rokopol M-12"	polioksyalkilenotriol	3200	35	0,08
"Rokopol 330"	polioksyalkilenotriol	3500	48	0,10

- 1,2-etanodiol (POCH Gliwice);
- 2,2-oksydianol (POCH Gliwice);
- 1,4-butanodiol (Fluka AG);
- fenol (Fluka AG);
- formalina (36-proc.) (POCH Gliwice);
- amoniak (25-proc. roztwór) (POCH Gliwice).

Przykład syntezy modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehadowych

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszkadło i termometr wprowadzono 94 g (1,0 mola) fenolu, 90 ml (1,1 mola) 36-proc. formaliny i 2,2 ml (0,015 mola) 25-proc. amoniaku. Mieszaninę ogrzano do temp. 80°C i w tych warunkach prowadzono kondensację przez 90 minut. Otrzymaną żywicę odwodniono pod zmniejszonym ciśnieniem (1,33 kPa = 10 mm Hg) w temp. 50—55°C, po czym do kolby wprowadzono 10 g (0,005 mola) polieterolu "Rokopol D2002" i całość ogrzewano w ciągu 60 minut w temp. 80—90°C. Z tak otrzymanego produktu oddestylowywano wodę pod ciśnieniem 1,33 kPa w temp. 60—65°C przez 60—75 minut.

W podobny sposób przeprowadzono syntezy pozostałych żywic zgodnie z warunkami podanymi w tabeli 2.

Charakterystyka modyfikowanych żywic

Określono następujące właściwości fizykochemiczne modyfikowanych żywic:

- gęstość za pomocą piknometru wg PN-ISO 1183:1987;
- lepkość za pomocą wiskozymetru Rheotest RV 2 [20];
- zawartość suchej masy wg normy [21];
- zawartość wolnego formaldehydu metodą siarczynową [22];
- zawartość wolnego fenolu metodą bromianometryczną wg normy [23].

W celu określenia budowy chemicznej żywic zarejestrowano ich widma w podczerwieni w zakresie 600-4000 cm^{-1} za pomocą "FT-IR PARAGON 1000" techniką HATR, stosując próbki w postaci błony na kryształach ZnSe.

Ponadto zbadano stabilność termiczną wybranych żywic z zastosowaniem derywatografu MOM (Węgry); próbkę o masie 100 mg ogrzewano przy tym z szybkością 10°C/min w powietrzu, w zakresie temperatury 20—1000°C. Na podstawie krzywych DTA, DTG i TG wyznaczano temperaturę początku rozkładu (T_p), tem-

T a b e l a 2. Warunki syntez modyfikowanych rezolowych żywic fenolowo-formaldehdowych (1,0 mola fenolu + 1,1 mola formaldehydu) otrzymywanych w obecności 1,5% mol. NH_4OH jako katalizatora

T a b l e 2. Conditions for synthesis of modified phenol-formaldehyde resols (1.0 mol phenol + 1.1 mol formaldehyde) prepared with 1.5 mol % NH_4OH as catalyst

Rodzaj modyfikatora	Ilość modyfikatora, mol	Temperatura reakcji, °C	Czas reakcji, h
"Rokopol D2002"	0,005	80—90	2,5
"Rokopol 750D"	0,040	80—90	2,5
"Rokopol 7P"	0,035	80—90	2,5
"Rokopol M-12"	0,002	80—85	2,0
"Rokopol 330"	0,002	80—85	2,0
1,2-Etanodiol	0,080	80—90	2,5
2,2-Oksydietanol	0,300	80—90	2,5
1,4-Butanodiol	0,070	80—90	2,5

peraturę odpowiadającą maksymalnej szybkości rozkładu (T_{maks}) oraz wartości temperatury odpowiadające 5-proc. i 50-proc. ubytkowi masy (odpowiednio $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$) [24, 25].

Otrzymywanie i badanie powłok lakierniczych

Kolejnym etapem pracy było określenie możliwości zastosowania modyfikowanych żywic do powłok lakierniczych. Powłokami powlecano znormalizowane płytki szklane i stalowe wg normy [26]. Żyvice nanoszono na płytki aplikatorem, otrzymując warstwę grubości 90 μm . Powłoki utwardzono termicznie w temp. 105°C. Oznaczano następujące właściwości utwardzonych powłok:

- twardość względną za pomocą wahadła Persoza wg normy [27],
- przyczepność do podłoża metodą siatki nacięć wg normy [28],
- elastyczność wg normy [29],
- odporność na uderzenie za pomocą aparatu firmy Du Pont zgodnie z normą [30].

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Modyfikację rezolowych żywic fenolowo-formaldehdowych przeprowadzono za pomocą wybranych polieteroli i glikoli w obecności zasady amonowej jako katalizatora. Modyfikacja dwufunkcyjnymi polieterolami i glikolami zachodziła w jednakowych warunkach, natomiast zastosowanie trójfunkcyjnych polieteroli ("Rokopolu M-12" i "Rokopolu 330") wymagało obniżenia temperatury procesu średnio o 5°C oraz skrócenia czasu syntezy do 2 h (tabela 2) ze względu na niebezpieczeństwo żelowania mieszaniny reakcyjnej.

Rodzaj użytego modyfikatora wywiera dość istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne modyfikowanych żywic. Dzięki zastosowaniu polieteroli (tabela 3)

T a b e l a 3. Właściwości fizykochemiczne rezolowych żywic fenolowo-formaldehdowych modyfikowanych polieterolami

T a b l e 3. Physicochemical property data on polyetherol-modified phenol-formaldehyde resols

Rodzaj modyfikatora	"Rokopol D2002"	"Rokopol 750D"	"Rokopol 7P"	"Rokopol M-12"	"Rokopol 330"
Właściwości					
Gęstość, g/cm^3	1,20	1,19	1,24	1,21	1,20
Lepkość $\eta \cdot 10^{-3}$, $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$	1,196	1,530	2,670	3,130	3,52
Zawartość suchej masy, %	90	90	92	93	93
Zawartość wolnego formaldehydu, %	0,60	0,54	0,31	0,14	0,12
Zawartość wolnego fenolu, %	3,21	3,28	3,01	5,32	4,80
Czas utwardzania, min	180	180	180	150	150

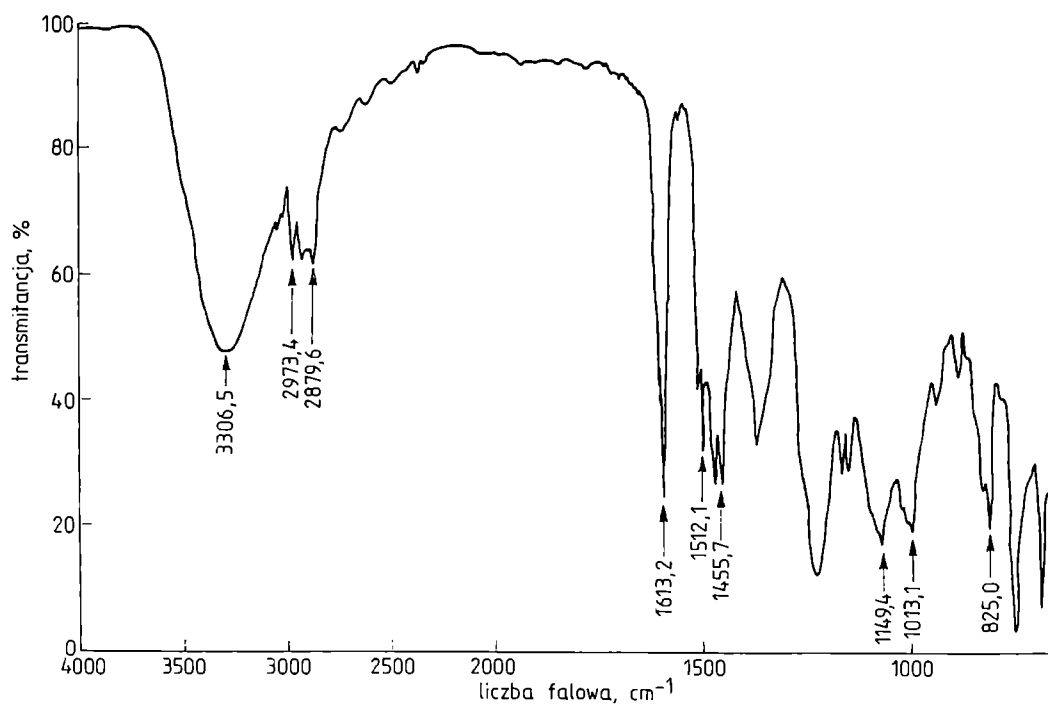
T a b e l a 4. Właściwości fizykochemiczne rezolowych żywic fenolowo-formaldehdowych modyfikowanych glikolami

T a b l e 4. Physicochemical property data on glycol-modified phenol-formaldehyde resols

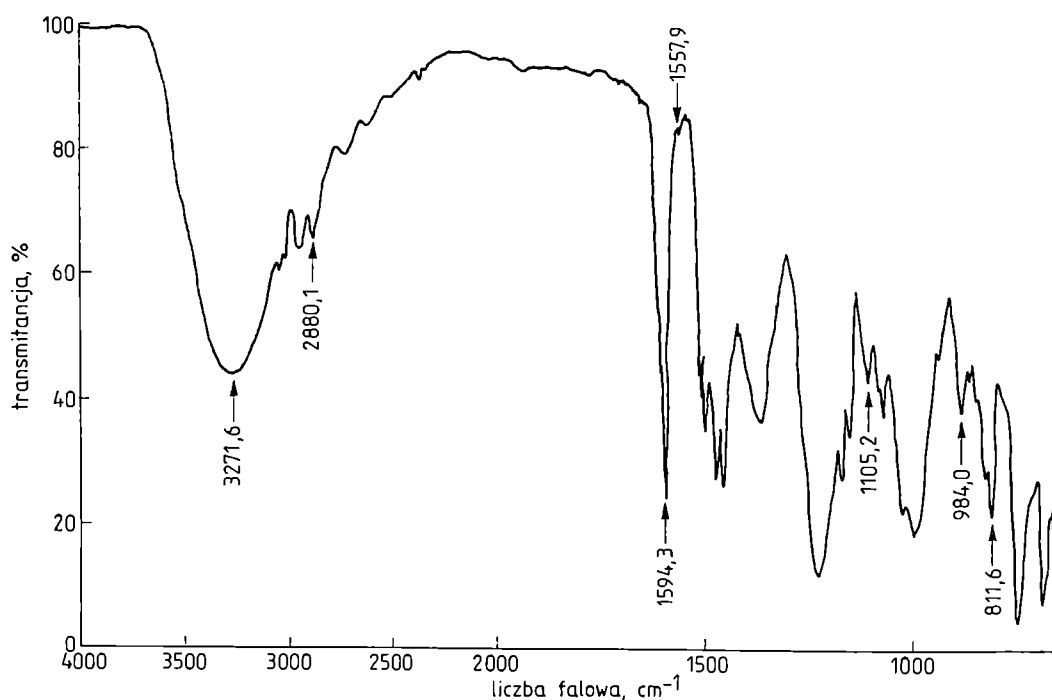
Rodzaj modyfikatora	1,2-etanodiol	2,2-oksydietanol	1,4-butanodiol
Właściwości			
Gęstość, g/cm^3	1,20	1,18	1,16
Lepkość $\eta \cdot 10^{-3}$, $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$	0,272	0,336	0,489
Zawartość suchej masy, %	76	78	76
Zawartość wolnego formaldehydu, %	0,23	0,86	0,55
Zawartość wolnego fenolu, %	3,18	2,86	1,60
Czas utwardzania, min	180	180	180

powstają żywice o większej gęstości, lepkości i zawartości suchej masy oraz mniejszej na ogół zawartości wolnego formaldehydu w porównaniu z żywicami modyfikowanymi glikolami (tabela 4); natomiast zawartość wolnego fenolu była wyraźnie większa w przypadku żywic modyfikowanych polieterolami. Funkcyjność polieteroli wywierała wyraźny wpływ na lepkość i zawartość suchej masy modyfikowanych żywic — nastąpiło zwiększenie odpowiednich wartości w przypadku trójfunkcyjnych "Rokopoli" M-12 i 330. Skróceniu uległ także czas utwardzania żywic.

Budowę chemiczną modyfikowanych żywic scharakteryzowano metodą spektroskopii IR. Rysunki 1 i 2 przedstawiają widma IR wybranych żywic modyfikowanych, odpowiednio "Rokopolem 750D" lub 1,2-etanodolem; widma te, podobnie jak i pozostałe, wykazują znaczne wzajemne podobieństwo. Przy ok. 3271 cm^{-1} występują w nich pasma pochodzące od drgań rozciągających O-H, świadczące o obecności grup hydroksylowych, fenolowych i alkoholowych. Pasma w zakresie 2871—2971 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających C-H oraz pasma przy 1455—1472 cm^{-1} cha-



Rys. 1. Widmo IR rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej modyfikowanej "Rokopolem 750D"
 Fig. 1. IR spectrum of a Rokopol 750D-modified phenol-formaldehyde resol



Rys. 2. Widmo IR rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej modyfikowanej 1,2-etanodolem
 Fig. 2. IR spectrum of a 1,2-ethanediol-modified phenol-formaldehyde resol

rakterystyczne dla drgań deformacyjnych C-H świadczą o obecności grup $-CH_3$ i $-CH_2-$ z modyfikatora.

Obecność wchodzących w skład żywicy pierścieni aromatycznych potwierdzają pasma drgań rozciągających $C=C$ w zakresie $1499-1613\text{ cm}^{-1}$ oraz pasma $811-886\text{ cm}^{-1}$ świadczące o podstawieniu w pozycjach 2,4,6- w

pierścieniu. Pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających $C-O-C$ w obszarze $1149-1170\text{ cm}^{-1}$ potwierdzają obecność ugrupowań eterowych, a na obecność grup hydroksymetylowych wskazują pasma w zakresie $998-1070\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających $C-O$.

T a b e l a 5. Właściwości powłok z rezolowych żywic fenolowo-formaldehydowych modyfikowanych polieterolami

T a b l e 5. Physicochemical property data on varnish coatings prepared from polyetherol-modified phenol-formaldehyde resols

Właściwości powłok	Rodzaj modyfikatora				
	"Rokopol D2002"	"Rokopol 750D"	"Rokopol 7P"	"Rokopol M-12"	"Rokopol 330"
Twardość względna	0,188	0,213	0,194	0,915	0,895
Przyczepność do podłoża, stopnie	1	1	1	1	1
Elastyczność, mm	3	3	3	16	16
Odporność na uderzenie, cm	50	50	50	10	15

T a b e l a 6. Właściwości powłok z rezolowych żywic fenolowo-formaldehydowych modyfikowanych glikolami

T a b l e 6. Physicochemical property data on varnish coatings prepared from glycol-modified phenol-formaldehyde resols

Właściwości powłok	Rodzaj modyfikatora		
	1,2-etanodiol	2,2-oksydietanol	1,4-butanodiol
Twardość względna	0,885	0,253	0,301
Przyczepność do podłoża, stopnie	1	1	1
Elastyczność, mm	20	8	20
Odporność na uderzenie, cm	15	40	35

Tabele 5 i 6 zawierają dane dotyczące właściwości powłok lakierniczych otrzymanych na podstawie modyfikowanych żywic. Żywice modyfikowane polieterolami dają powłoki o bardzo dobrej przyczepności do podłoża (1. stopień w skali 5-stopniowej, tabela 5). Pozostałe właściwości powłok w znacznym stopniu zależą od rodzaju polieterolu użytego jako modyfikator. Dwufunkcyjne polieterole, czyli "Rokopole" D2002, 750D i 7P pozwoliły na uzyskanie powłok o bardzo dobrej elastyczności (3 mm) i dużej odporności na uderzenie (50 cm), ale małej twardości względnej (0,19–0,21). Żywice modyfikowane trójfunkcyjnymi "Rokopolami" M-12 i 330 są mniej elastyczne, co znajduje też potwierdzenie w wynikach odporności na uderzenie i twardości względnej powłok. Powłoki uzyskane z żywic modyfikowanych glikolami wykazują niewielką elastyczność i odporność na uderzenia, ale mają również bardzo dobrą przyczepność do podłoża (tabela 6). Tak więc, dwufunkcyjne polieterole są bardzo skutecznymi modyfikatorami żywic fenolowo-formaldehydowych, zwłaszcza w przypadku zastosowania do powłok.

Wyniki badań stabilności termicznej utwardzonych, modyfikowanych żywic rezolowych przedstawia tabela 7. Temperatura początku rozkładu (T_p) mieści się na ogół w zakresie 623–633 K (350–360°C), jedynie w przypadku żywicy modyfikowanej 1,4-butanodiolem jest nieco niższa. Podobne zjawisko obserwuje się w przypadku temperatury odpowiadającej maksymalnej

T a b e l a 7. Stabilność termiczna utwardzonych, modyfikowanych, rezolowych żywic fenolowo-formaldehydowych

T a b l e 7. Thermal stability (TGA data) of modified and cured phenol-formaldehyde resins

Rodzaj modyfikatora	Temperatura początku rozkładu, T_p , K (°C)	Temperatura 5-proc. ubytku masy, $T_{5\%}$, K (°C)	Temperatura 50-proc. ubytku masy, $T_{50\%}$, K (°C)	Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu T_{maks} , K (°C)
Bez	640 (367)	415 (142)	890 (617)	735 (462)
"Rokopol 750D"	623 (350)	433 (160)	813 (540)	713 (440)
"Rokopol 7P"	633 (360)	433 (160)	853 (580)	743 (470)
1,2-etanodiol	633 (360)	383 (110)	823 (550)	733 (460)
2,2-oksydietanol	623 (350)	453 (180)	903 (630)	753 (480)
1,4-butanodiol	613 (340)	403 (130)	813 (540)	723 (450)

szybkości rozkładu (T_{maks}) i temperatury odpowiadającej 50-proc. ubytkowi masy ($T_{50\%}$).

Zatem, badane żywice charakteryzują się dobrą odpornością termiczną; jest ona wynikiem obecności pierścieni aromatycznych w makrocząsteczkach i, jak to wynika z tabeli 7, wprowadzenie modyfikatorów nie powoduje jej istotnego pogorszenia.

PODSUMOWANIE

W wyniku chemicznej modyfikacji rezolowych żywic fenolowo-formaldehydowych za pomocą polieteroli lub glikoli uzyskuje się produkty o korzystnych właściwościach fizykochemicznych. Rodzaj modyfikatora wywiera istotny wpływ na właściwości żywic i powstających z nich powłok. Dobór odpowiedniego modyfikatora umożliwia otrzymywanie powłok ochronnych o bardzo dużej przyczepności do podłoża, dobrej elastyczności i znacznej odporności na uderzenia.

LITERATURA

1. Korszak W. W.: "Technologia tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1981, str. 352.
2. Pielichowski J., Pruszyński A.: "Technologia tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1997, str. 195.
3. Szlezzyngier W.: "Tworzywa sztuczne", tom 1., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej 1996, str. 340.
4. Holopainen T., Alvila L., Rainio J., Pakkanen T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1183.
5. Sirkecioglu O., Andersen J. M., McRae C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 663.
6. Spychaj T., Spychaj S.: "Farby i kleje wodorozcieńczalne", WNT, Warszawa 1996, str. 117.
7. Trishin S. P., Tsvietkov V. E.: *Izv. Vys. Ucheb. Zaved. Lesn. Zh.* 1986, nr 5, 80.
8. *Pat. niemiecki* 3 516 004 (1985).
9. *Pat. NRD* 294 036 (1991).

10. *Pat. japoński* 60 238 370 (1985).
11. *Pat. niemiecki* 3 422 510 (1985).
12. *Pat. USA* 3 934 795 (1978).
13. *Pat. japoński* 58 196 223 (1983).
14. Wirpsza Z., Sulecka B.: *Polimery* 1986, **31**, 12.
15. *Pat. japoński* 59 62 616 (1984).
16. Ebraheem K. A., Hamoki S. T., Al-Duhan J. A.: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1997, **A34**, 1961.
17. Nagakura M.: *Yusi* 1997, **50** (nr 9), 65, 75; *CA* 1998, **127**, 191 927f.
18. *Pat. japoński* 09 260 439 (1997).
19. Katalog wyrobów Z.Ch. Rokita w Brzegu Dolnym, 1996.
20. Instrukcja obsługi wiskozymetru "Rheotest 2V".
21. PN-93/C-89435.
22. Kastierina Ł., Kalinina T. N.: "Analiza chemiczna tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1965.
23. PN-75/C-89044.
24. Penczek P., Rudnik E., Arczewska B., Ostrysz R.: *Polimery* 1995, **40**, 464.
25. Rudnik E., Dobkowski Z., Myśliński P.: *Polimery* 1992, **37**, 212.
26. PN-74/C-81513.
27. PN-79/C-81530.
28. PN-80/C-81531.
29. PN-76/C-81528.
30. PN-74/C-81526.

Otrzymano 29 VII 1999 r.