

# ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 667.633

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2022.5/37>

Голуб Л.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

## РОЗРОБКА СКЛАДУ ЛАКОФАРБОВОГО ПОКРИТТЯ З НИЗЬКОЮ ТОКСИЧНІСТЮ

Розвиток сучасної промисловості спрямований на використання композиційних матеріалів із зв'язуючими, які мають низький ступінь токсичності. Дослідження в галузі синтезу фенолоформальдегідних смол, спрямованих на отримання продуктів синтезу 4,4'-діоксидифенілсульфону з формальдегідом, які мають менший ступінь токсичності порівняно з фенолоформальдегідними смолами, є досить актуальним напрямком. Зменшення токсичності фенолоформальдегідних смол сприятиме зростанню попиту на ці смоли і збільшенню можливостей їх використання в інших галузях промисловості і господарства. Актуальність цієї роботи зумовлена пошуком вирішення вищезазначених проблем за рахунок заміни фенольної складової на 4,4'-діоксидифенілсульфон. З метою розширення асортименту водорозчинних фенольних смол була проведена серія синтезів з конденсацією дифенілолсульфону з формальдегідом. Попередніми дослідженнями була показана можливість одержання водорозчинних фенольних смол двостадійним методом із застосуванням дифенілолпропану. З метою розширення асортименту подібних смол була проведена серія синтезів з конденсацією дифенілолсульфону з формальдегідом. Оскільки реакційна здатність дифенілолсульфону в реакції з формальдегідом значно менша, ніж дифенілолпропану, умови конденсації були жорсткішими. Шляхом конденсації 4,4'-діоксидифенілсульфону з формальдегідом у мольному співвідношенні 1:4 у присутності еквівалентної кількості гідроксиду натрію при температурі 80-90°C було отримане поліметилольне похідне діоксидифенілсульфону. Частина його після виділення шляхом нейтралізації розчину сірчаною кислотою і висушування була досліджена у якості протистарильника гуми, інша частина шляхом етерифікації бутиловим спиртом була приведена у максимально бутанолізований дифенілолсульфоформальдегідний олігомер у вигляді толуольного розчину. Лакофарбове покриття на основі бутанолізованого дифенілолсульфону на склі має високу твердість, але й високі внутрішні напруження, в процесі дослідження протягом двох-трьох днів спостерігається розтріскування і відшаровування від підкладки. На основі проведених досліджень одержано максимально бутанолізований олігомер на основі поліметилольного похідного 4,4'-діоксидифенілсульфону у вигляді толуольного розчину із сухим залишком 33,9%. На його основі були виготовлені лакові покриття в суміші із стиролалкідним олігомером і епоксидіановою смолою ЕД-20. Встановлено, що твердість і водостійкість покриттів на основі чистого бутанолізованого олігомеру вищі, ніж у модифікованих покриттів, але модифікація потрібна для зменшення крихкості отвердженого полімеру.

**Ключові слова:** фенолоформальдегідна смола, поліметилольне похідне 4,4'-діоксидифенілсульфону, фізико-механічні показники, лакофарбове покриття, модифікуючі добавки.

**Постановка проблеми.** Оскільки розвиток сучасної промисловості спрямований на використання композиційних матеріалів із зв'язуючими, які мають низький ступінь токсичності, тому дослідження в галузі синтезу фенолоформальдегідних смол, спрямованих на отримання продуктів синтезу 4,4'-діоксидифенілсульфону з формальдегідом, які мають менший ступінь токсичності порівняно з фенолоформальдегідними смолами, є досить актуальним напрямком. Зменшення токсичності фенолоформальдегідних смол сприятиме

зростанню попиту на ці смоли і збільшенню можливостей їх використання в інших галузях промисловості і господарства. Актуальним шляхом вирішення вищезазначених проблем є заміна фенольної складової на 4,4'-діоксидифенілсульфон.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо, що конденсація 4,4'-діоксидифенілсульфону з формальдегідом протікає аналогічно конденсації фенолу і його гомологів з формальдегідом через стадію фенолоспиртів і приводить до утворення похідних діоксидіарилметану.

4,4'-діоксидифенілсульфон має чотири реакційноздатних положення в молекулі. Він може утворювати з формальдегідом різні продукти конденсації в залежності від умов проведення реакції, кількісного співвідношення реагентів і вибору каталізатору. З метилольного похідного 4,4'-діоксидифенілсульфону були одержані продукти його метилування і ацетилювання: 4,4'-диметокси-3-метоксиметилдифенілсульфон – безбарвні кристали голчатого типу з температурою плавлення 121°C і 4,4'-діацетокси-3-ацетоксиметилдифенілсульфон – безбарвні голки з температурою плавлення 131°C. При окисленні гідроксиметильного похідного 4,4'-діоксидифенілсульфону марганцевокислим калієм був одержаний 4,4'-діокси-3-карбоксидифенілсульфон з температурою плавлення 231°C [1]. Процес поліконденсації проходить під тиском. В якості каталізаторів першої стадії можливе застосування соляної, сірчаної, фосфорної кислот, гідроксиду натрію, аміаку, а також сульфату натрію. Використання останнього є найбільш зручним, оскільки він застосовується в якості реагенту в другій стадії. Каталіз здійснюється не тільки за рахунок дії власне сульфату натрію, але і за рахунок утворюваного луку. Поліконденсацію проводять 4 години при температурі 120°C. Співвідношення 4,4'-діоксидифенілсульфону і формальдегіду становить 0,5:1, що дозволяє отримати добре розчинний кінцевий продукт [2].

Попередніми дослідженнями була показана можливість одержання водорозчинних фенольних смол двостадійним методом із застосуванням дифенілолпропану. З метою розширення асортименту подібних смол була проведена серія синтезів з конденсацією дифенілолсульфона (ДФС) з формальдегідом. Оскільки реакційна здатність ДФС в реакції з формальдегідом значно менша, ніж дифенілолпропану, умови конденсації були жорсткішими.

Напершій стадії на 3 активні атоми водню у молекулі 4,4'-діоксидифенілсульфону (т. пл. 248°C) брали 0,87 моль формальдегіду і 0,1 мл соляної кислоти. Для кращої гомогенізації додатково вводили певну кількість води. Суміш витримували при кипінні протягом 30 хвилин. Після охолодження суміші до 50°C додавали їдкий натр у кількості 10 г на 1 еквівалент гідроксильних груп у вигляді 40%-го водного розчину і другу порцію формальдегіду у кількості 1,13 моль на 3 активні атоми водню. Одержану однорідну суміш витримували при 85°C протягом 13 годин. Отримали смолу із сухим залишком 39,6% (ДФС-1).

Аналогічним способом була одержана смола на основі технічного діоксидифенілсульфону (т. пл. 221°C) – ДФС-2.

Була одержана також смола шляхом конденсації ДФС з формальдегідом у присутності їдкого натру у кількості 20 г його на 1 еквівалент гідроксильних груп діоксидифенілсульфону шляхом витримки суміші при 85°C протягом 13 годин (одностадійним методом) – ДФС-3.

Отримана також смола в умовах двостадійного синтезу шляхом конденсації суміші ДФС і фенолу (у співвідношенні 50:50 за масою) – ДФС-Ф.

З урахуванням закономірностей утворення фенолоформальдегідних олігомерів резольного типу в присутності лугів розроблені багатостадійні технологічні процеси отримання продуктів з низьким вмістом мономерів. Ці процеси включають стадію формування основної ланки олігомерів при підвищеній температурі, зниженому вмісті каталізатора та співвідношенні формальдегід:фенол. За такими технологічними схемами отримують смоли марок СФЖ-3013, СФЖ-3014, СФЖ-3061, СФЖ-3066 [3,4].

Залишковий вміст фенолу і формальдегіду в цих смолах складає 0,1-0,5% при високій (7-8%) кількості лужного каталізатора, який забезпечує водорозчинність продуктів поліконденсації [5].

Практично всі описані в літературі методи синтезу смол з низьким вмістом фенолу є тільки модифікацією двостадійного методу. Температурний режим при цьому може бути різноманітним. Можна проводити реакцію спочатку при більш низькій температурі, а потім – після додавання другої порції формальдегіду – при більш високій. Частіше навпаки першу стадію проводять при більш високій температурі, а другу – при більш низькій.

Існує тристадійний спосіб конденсації фенолу з формальдегідом з постадійним введенням додаткової кількості формальдегіду і їдкого натру так, щоб в загальній кількості на моль фенолу припадало два моля формальдегіду і практично моль їдкого натру, а температуру підвищують з 65°C на першій стадії до 75°C на другій та до 80°C на третій [4].

Процес може проводитися і одностадійно при 85°C або при температурі кипіння суміші в присутності великої кількості їдкого натру або при температурі 30-68°C в присутності 3,5-7% CaO або Ca(OH)<sub>2</sub> або при температурі 65-85°C в присутності основного каталізатора, який містить катіон лужного металу, кількість каталізатора не перевищує 1% від маси реакційної суміші. У всіх випадках обов'язкова присутність великої кількості формальдегіду. Жорсткі умови синтезу дозволяють отримати смоли з невеликим вмістом фенолу [6].

Таким чином, основний шлях зниження фенолу в продуктах конденсації – застосування надлишку формальдегіду у великій кількості. Один із шляхів зниження вмісту формальдегіду – застосування великої кількості каталізатора. У ряді випадків і цього буває замало, тому в реакційну суміш вводять речовини, які зв'язують надлишковий формальдегід. В якості такої речовини застосовують резорцин. Можна також вводити в кінці реакції поліконденсації карбамід.

Фенолоформальдегідні смоли з низьким вмістом непрореагованого фенолу отримують поліконденсацією фенолу з формальдегідом в присутності лужного каталізатора [3-5].

Вченими ДВНЗ УДХТУ було розроблено малотоксичні фенолоформальдегідні смоли із залишковим вмістом фенолу менше 1%, які отримані двостадійним методом – шляхом конденсації фенолу з формальдегідом спочатку в умовах новолачної конденсації в присутності кислого каталізатора, а потім в умовах резольної конденсації в присутності лужного каталізатора. Були визначені оптимальні умови конденсації, що дозволяють отримати малотоксичні смоли [7].

В ході досліджень було встановлено, що кількість вільного фенолу в смолі нижче 1% можлива при співвідношенні формальдегід:фенол 1,9:1 та кількості лужного каталізатора 5 г на 1 моль фенолу. Збільшення співвідношення формальдегід:фенол приводить до зменшення вмісту вільного фенолу, але приводить до значного збільшення вмісту вільного формальдегіду. Зі збільшенням в реакційній суміші співвідношення формальдегід:фенол і вмісту в ній їдконого натру не суттєво зменшується сухий залишок смоли, тобто збільшується кількість введеної з формальдегідом води.

Для порівняння показників отриманих зразків водорозчинних фенолоформальдегідних смол був виконаний синтез смоли в одну стадію.

При порівнянні зразків смол, синтезованих в дві стадії, було відзначено, що маючи близький за значенням сухий залишок, зразок смоли, синтезованої в одну стадію, містить вільних мономерів в два рази більше, ніж зразок смоли, синтезованої в дві стадії при однаковому співвідношенні вихідних сполук. Смола, отримана одностадійним способом, має низьку в'язкість, низьку частку не розчинної в воді фракції, високий вміст метилольних груп, тобто являє собою фактично лужний розчин метиллолфенолів на відміну від зразків смол, отриманих двостадійною технологією [7].

Перевагою отриманих смол є низький вміст в них фенолу та відсутність в них токсичних та

горючих розчинників, які можуть бути використані в якості зв'язуючого в різноманітних матеріалах.

**Постановка завдання.** Оскільки вимоги, які пред'являються до сучасного розвитку промисловості, зумовлюють використання екологічно чистих матеріалів, пошук вирішення проблеми наявності надлишкового фенолу є необхідністю для сучасної хімічної промисловості. Зменшення токсичності фенолоформальдегідних смол сприяло б зростанню попиту на ці смоли і використання їх в інших галузях промисловості і господарства. Актуальність цієї роботи зумовлена пошуком вирішення вищезазначених проблем за рахунок заміни фенольної складової на 4,4'-діоксидифенілсульфон.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** З метою розширення асортименту водорозчинних фенольних смол була проведена серія синтезів з конденсацією дифенілолсульфону (ДФС) з формальдегідом. Оскільки реакційна здатність ДФС в реакції з формальдегідом значно менша, ніж дифенілолпропану, умови конденсації були жорсткішими.

На першій стадії на 3 активні атоми водню у молекулі 4,4'-діоксидифенілсульфону (т. пл. 248°C) брали 0,87 моль формальдегіду і 0,1 мл соляної кислоти. Для кращої гомогенізації додатково вводили певну кількість води. Суміш витримували при кипінні протягом 30 хвилин. Після охолодження суміші до 50°C додавали їдкий натр у кількості 10 г на 1 еквівалент гідроксильних груп у вигляді 40%-го водного розчину і другу порцію формальдегіду у кількості 1,13 моль на 3 активні атоми водню. Одержану однорідну суміш витримували при 85°C протягом 13 годин. Отримали смолу із сухим залишком 39,6% (ДФС-1).

Аналогічним способом була одержана смола на основі технічного діоксидифенілсульфону (т. пл. 221°C) – ДФС-2.

Була одержана також смола шляхом конденсації ДФС з формальдегідом у присутності їдконого натру у кількості 20 г його на 1 еквівалент гідроксильних груп діоксидифенілсульфону шляхом витримки суміші при 85°C протягом 13 годин (одностадійним методом) – ДФС-3.

Отримана також смола в умовах двостадійного синтезу шляхом конденсації суміші ДФС і фенолу (у співвідношенні 50:50 за масою) – ДФС-Ф.

Фізико-хімічні показники синтезованих смол у порівнянні зі смолами на основі дифенілолпропану (ДФШ-С) та фенолу (УК-3-30) наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

**Фізико-хімічні показники досліджених смол у порівнянні із смолами ДФС-С та УК-3-30**

Марка смоли	Сухий залишок, %	Вміст лугу, %	Вміст формальдегіду, %	Вміст метилольних груп, %		Час желатинізації, с
				у смолі	у сухому залишку	
ДФС-1	39,6	1,90	4,89	1,64	4,14	52
ДФС-2	42,5	2,15	5,06	3,00	7,06	56
ДФС-3	41,7	4,28	2,85	5,59	13,40	123
ДФС-Ф	45,3	1,25	5,00	7,93	17,50	154
ДФШ-С	43,8	1,78	0,71	9,60	21,90	72
УК-3-30	49,6	1,61	3,50	10,80	20,8	78

Шляхом конденсації 4,4'-діоксифенілсульфону з формальдегідом у мольному співвідношенні 1:4 у присутності еквівалентної кількості гідроксиду натрію при температурі 80-90°C було отримане поліметилольне похідне діоксифенілсульфону.

Частина його після виділення шляхом нейтралізації розчину сірчаною кислотою і висушування була досліджена у якості протистарильника гуми [8].

Інша частина шляхом етерифікації бутиловим спиртом була приведена у максимально бутанолізований дифенілсульфоформальдегідний олігомер у вигляді толуольного розчину концентрацією 33,9%.

Бутанолізований лак був використаний для модифікації стиролалкідного лаку.

Бутанолізований ДФС у толуольному розчині погано суміщається із стирольним лаком. На лаковому покритті спостерігаються нерівності висадженого продукту бутанолізації. Вплив кількості бутанолізованого продукту на твердість стиролалкідного покриття наведений в таблиці 2.

Лакофарбове покриття на основі бутанолізованого ДФС на склі має високу твердість, але

й високі внутрішні напруження, в процесі дослідження протягом двох-трьох днів спостерігається розтріскування і відшаровування від підкладки. З метою модифікації цього покриття до його складу вводилась епоксидіанова смола ЕД-20.

Таблиця 2

**Властивості покриття на основі стиролалкідного лаку, модифікованого бутанолізованим ДФС**

Склад суміші	Твердість
Чистий стиролалкідний лак	0,75
Стиролалкідний лак і 4,3% МБДФСФ	0,61
Стиролалкідний лак і 12,7% МБДФСФ	0,58
Стиролалкідний лак і 7,7% МБДФСФ	0,70
Чистий МБДФСФ	0,66

Склад і результати випробувань покриттів наведені в таблиці 3 і на рисунках 1 і 2.

Модифікація покриття на основі бутанолізованого ДФС епоксидіановою смолою приводить до зменшення твердості і водостійкості покриття, але значно підвищує його еластичність, про що свідчить міцне тримання на склі протягом тривалого часу.

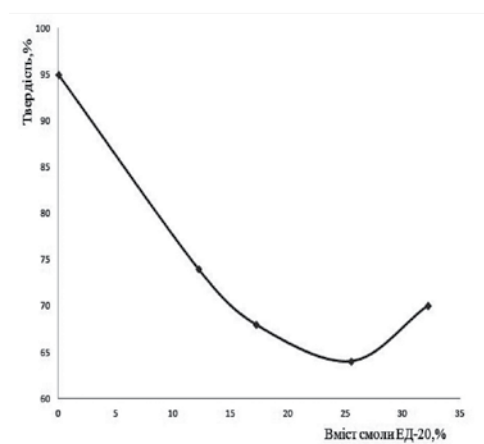


Рис. 1. Залежність твердості покриття від вмісту епоксидної смоли

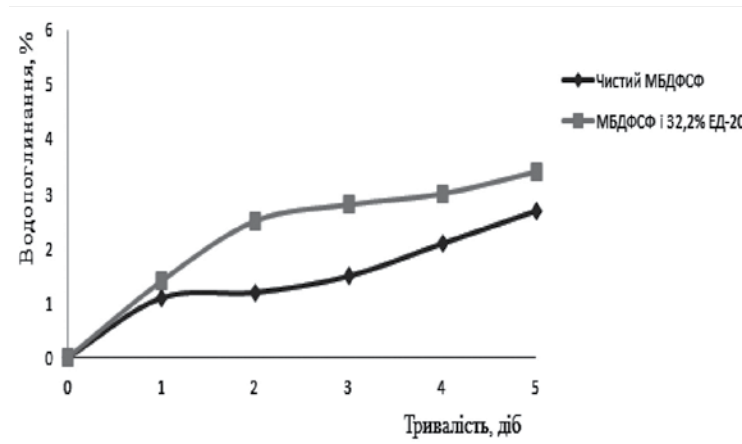


Рис. 2. Залежність водопоглинання покриття від кількості днів випробування

Таблиця 3  
Склад покриттів на основі МБДФСФ і ЕД-20 і результати випробувань

Вміст ЕД-20 у суміші	Твердість	Водопоглинання, %		
		протягом 1 доби	протягом 2 діб	протягом 5 діб
0	0,96	1,1	1,2	2,7
12,2	0,74	1,8	4,2	2,3
17,2	0,68	4,2	11,7	4,3
25,5	0,65	1,5	1,1	3,0
32,2	0,71	1,4	2,5	3,4

**Висновки і пропозиції.** Таким чином, на основі проведених досліджень одержано максимально бутанолізований олігомер на основі поліметиліольного похідного 4,4'-діоксидифенілсульфону у вигляді толуольного розчину із сухим залишком 33,9%. На його основі були виготовленні лакові покриття в суміші із стиролалкідним олігомером і епоксидіановою смолою ЕД-20. Встановлено, що твердість і водостійкість покриттів на основі чистого бутанолізованого олігомеру вищі, ніж у модифікованих покриттів, але модифікація потрібна для зменшення крихкості отвердженого полімеру.

#### Список літератури:

1. Беркман Я.П., Шутер Л.М. О строении продуктов конденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона с формальдегидом. *Журнал общей химии*. 1961. Т. 31, № 11. С. 3675-3678.
2. Беркман Я.П., Шутер Л.М. Изучение реакций конденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона с формальдегидом и сульфитом натрия. *Научные записки Львовского политехнического института*, Львов: Химия, 1956. С. 116 – 119.
3. Азаров В.И., Цветов В.Е. Технология связующих и полимерных материалов. М.: Лесная промышленность, 1985. 216 с.
4. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. Л.: Химия, 1977. 368 с.
5. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. М.: Лесная промышленность, 1970. 288 с.
6. Братичак М.М., Гетьманчук Ю.П. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук. Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2009. 416 с.
7. Кобельчук Ю.М., Кучерук Ю.Н. Исследование влияния состава реакционной смеси на свойства водорастворимых фенолоформальдегидных смол и использование их в качестве связующего для древесных пластиков. *Вопросы химии и химической технологии*. 2000. № 1. С. 148-152.
8. Кобельчук Ю.М., Ващенко Ю.М., Голуб Л.С. Застосування 4,4'-дигідроксидифенілсульфону та його поліметиліольної похідної як добавок у складі еластомерних матеріалів. *Питання хімії та хімічної технології*. № 4, Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. 2021. С. 66-72.

#### Holub L.S. DEVELOPMENT OF COMPOSITION OF PAINT COATING WITH LOW TOXICITY

*The development of modern industry is aimed at the use of composite materials with binders that have a low degree of toxicity. Research in the field of synthesis of phenol-formaldehyde resins aimed at obtaining synthesis products of 4,4'-dioxydiphenylsulfone with formaldehyde, which have a lower degree of toxicity compared to phenol-formaldehyde resins, is a very relevant direction. Reducing the toxicity of phenol-formaldehyde resins will help to increase the demand for these resins and increase the possibilities of their use in other branches of industry and economy. The relevance of this work is determined by the search for a solution to the above-mentioned problems by replacing the phenolic component with 4,4'-dioxydiphenylsulfone. In order to expand the range of water-soluble phenolic resins, a series of syntheses was carried out with the condensation of diphenylolsulfone with formaldehyde. Previous studies have shown the possibility of obtaining water-soluble phenolic resins by a two-stage method using diphenylolpropane. In order to expand the range of similar resins, a series of syntheses was carried out with the condensation of diphenylolsulfone with formaldehyde. Since the reactivity of diphenylolsulfone in the reaction with formaldehyde is much lower than that of diphenylolpropane, the condensation conditions were stricter. By condensation of 4,4'-dioxydiphenylsulfone with formaldehyde in a molar ratio of 1:4 in the presence of an equivalent amount of sodium hydroxide at a temperature of 80-90°C, a polymethylol derivative of dioxydiphenylsulfone was obtained. Part of it, after isolation by neutralization of the solution with sulfuric acid and drying, was studied as an anti-aging agent for rubber; the other part by esterification with butyl alcohol was reduced to the maximally butanolized diphenylsulfonformaldehyde oligomer in the form of a toluene solution. Paint coating based on butanolized diphenylolsulfone on glass has high hardness, but also high internal stresses, cracking and peeling from the substrate is observed during the research process for two to three days. On the basis of the conducted research, a maximally butanolized oligomer based on the polymethylol derivative of 4,4'-dioxydiphenylsulfone was obtained in the form of a toluene solution with a dry residue of 33.9%. Lacquer coatings were made on its basis in a mixture with styrene alkyd oligomer and ED-20 epoxy resin. It was found that the hardness and water resistance of the coatings based on the pure butanolized oligomer are higher than those of the modified coatings, but the modification is required to reduce the brittleness of the cured polymer.*

**Key words:** phenol-formaldehyde resin, polymethylol derivative of 4,4'-dioxydiphenylsulfone, physical and mechanical parameters, paint coating, modifying additives.