

ІНЖЕНЕРНІ НАУКИ

УДК 667.6, 665.5, 633.8

DOI <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.1.1.1>**М. В. АНДРІЯНОВА**

кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри технологій природних та синтетичних полімерів, жирів
та харчової продукції
Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0000-0001-5216-0995

Д. М. ПРИХОДЬКО

магістр з дипломом кафедри вагонів та вагонного господарства
Навчально-науковий інститут «Дніпровський інститут інфраструктури і транспорту»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0009-0007-0932-7527

В. О. ГОЛОВЕНКО

кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів
Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0000-0003-1018-3966

О. В. ЧЕРВАКОВ

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри технологій природних та синтетичних полімерів, жирів
та харчової продукції
Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0000-0002-1631-3592

В. В. ЛОБОДА

магістр з дипломом кафедри вагонів та вагонного господарства
Навчально-науковий інститут «Дніпровський інститут інфраструктури і транспорту»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID: 0009-0009-3790-9959

В. В. ПРОКОПЕНКО

магістр з дипломом кафедри аерогідромеханіки та енергомасопереносу
Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
ORCID: 0009-0009-6755-6138

**БОРВМІСНІ ДИФЕНІЛОЛПРОПАНФОРМАЛЬДЕГІДНІ СМОЛИ
ТА ПОКРИТТЯ НА ЇХ ОСНОВІ**

Сучасна хімічна промисловість активно розвивається у напрямку створення нових матеріалів із покращеними фізико-хімічними властивостями. Дифенілолпропанформальдегідні смоли є одними з найпоширеніших термореактивних полімерів завдяки їхній здатності утворювати тривимірну сітку з високими механічними характеристиками та стійкістю до агресивних середовищ. Їх отримують шляхом конденсації дифенілолпропану (бісфенолу А) з формальдегідом у присутності кислотних або лужних каталізаторів. Додавання окремих елементів, таких як бор, кремній і фосфор, в основу термореактивної смоли є новою стратегією для отримання спеціальних високоефективних смол, що призводить до вищих механічних властивостей та до підвищеної термоокислювальної стабільності порівняно зі звичайними фенолформальдегідними смолами. Одним із таких перспективних напрямків є синтез борвмісних смол на основі дифенілолпропанформальдегідних полімерів, які знаходять широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема в лакофарбовій, електротехнічній, адгезійній та теплоізоляційній сферах. Таким чином, дослідження процесів синтезу борвмісних дифенілолпропанформаль-

дегідних смол є актуальним завданням, оскільки воно сприяє розробці нових матеріалів з покращеними фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками.

У роботі розглянуто основні методи синтезу, механізми взаємодії борвмісних сполук з полімерною основою, а також вплив бору на кінцеві властивості отриманих смол та покриттів на їх основі. Встановлено, що покриття на основі борвмісних бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів, модифікованих жирами рослинного походження мають кращі показники еластичності та міцності при ударі, а також термічну стабільність до 250–260 °C, що є більшою, ніж для подібних дифенілолпропанформальдегідних смол без бору.

Ключові слова: дифенілолпропан, модифікована фенольна смола, захисне покриття.

M. V. ANDRIIANOVA

PhD of Chemical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Natural and Synthetic Polymers, Fats
and Food Products
Educational and Scientific Institute “Ukrainian State University of Chemical Technology”
of Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0000-0001-5216-0995

D. M. PRYKHODKO

Magister at the Department of Wagons and Carriage Economy
Educational and Scientific Institute “Ukrainian State University of Chemical Technology”
of Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0009-0007-0932-7527

V. O. HOLOVENKO

PhD of Technical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Technologies Fuels, Polymeric
and Polygraphic Materials
Educational and Scientific Institute “Ukrainian State University of Chemical Technology”
of Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0000-0003-1018-3966

O. V. CHERVAKOV

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department of Natural and Synthetic Polymers, Fats
and Food Products
Educational and Scientific Institute “Ukrainian State University of Chemical Technology”
of Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0000-0002-1631-3592

V. V. LOBODA

Magister at the Department of Wagons and Carriage Economy
Educational and Scientific Institute “Ukrainian State University of Chemical Technology”
of Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0009-0009-3790-9959

V. V. PROKOPENKO

Magister at the Department of Aero Hydro Mechanics and Energy and Mass Transfer
Oles Honchar Dnipro National University
ORCID: 0009-0009-6755-6138

BORON-CONTAINING BISPHENOL-A FORMALDEHYDE RESINS AND COATINGS BASED ON THEM

The modern chemical industry is actively developing towards the creation of new materials with improved physicochemical properties. Diphenylolpropaneformaldehyde resins are one of the most common thermosetting polymers due to their ability to form a three-dimensional network with high mechanical characteristics and resistance to aggressive environments. They are obtained by condensation of diphenylolpropane (bisphenol A) with formaldehyde in the presence of acid or alkaline catalysts. The addition of individual elements, such as boron, silicon and phosphorus, to the main base of the thermosetting resin is a new strategy for obtaining special high-performance resins, which leads to higher mechanical properties and increased thermo-oxidative stability compared to conventional phenol-formaldehyde resins. One of such promising areas is the synthesis of boron-containing resins based on diphenylolpropaneformaldehyde polymers,

which are widely used in various industries, in particular in the paint and varnish, electrical, adhesive and thermal insulation sectors. Thus, the study of the synthesis processes of boron-containing diphenylolpropaneformaldehyde resins is an urgent task, since it contributes to the development of new materials with improved physicochemical and operational characteristics.

The paper considers the main synthesis methods, mechanisms of interaction of boron-containing compounds with a polymer base, as well as the influence of boron on the final properties of the obtained resins and coatings based on them. It has been established that coatings based on boron-containing butanolized diphenylolpropane-formaldehyde oligomers modified with vegetable fats have better elasticity and impact strength, as well as thermal stability up to 250–260 °C, which is greater than for similar diphenylolpropane-formaldehyde resins without boron.

Key words: diphenylolpropane, modified phenolic resin, protective coating.

Постановка проблеми

Полімери на основі борної кислоти і фенолів мають ряд цінних властивостей: гарну адгезію до скла, металу, дереву та інших матеріалів. Вони зберігають високі характеристики при підвищених (понад 200 °C) температурах і використовуються в якості самостійних термостійких зв'язуючих, що застосовуються як компоненти композиційних матеріалів, в якості добавок, з метою надання матеріалам підвищених термічних і фізико-механічних характеристик. Адаптація окремих елементів, таких як бор, кремній і фосфор, в основу термореактивної смоли є новою стратегією для отримання спеціальних високоефективних смол, що призводить до вищих механічних властивостей, уникаючи недоліків простого додавання наповнювачів, що призводить до підвищеної термоокислювальної стабільності порівняно зі звичайними фенолоформальдегідними смолами [1]. Інтерес до даного класу полімерів викликаний широкою областю їх застосування, наприклад, в якості самостійних термостійких зв'язуючих; компонентів композиційних матеріалів, в тому числі і склопластиків; фрикційних матеріалів, наповнених мінеральними наповнювачами; добавок, які надають матеріалами підвищену термостійкість і забезпечують підвищення фізико механічних характеристик останніх.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Існуючі методи синтезу борвмісних полімерів на основі борної кислоти, фенолу, резорцину, бісфенолу А і формальдегіду (параформ, триоксан) мають ряд недоліків: приділяється недостатня увага синтезу мономерів і їх очищенню. Більшість методів спрямовані на вивчення реакції поліконденсації арилборатів при різному співвідношенні фенолу і борної кислоти, що призводить до синтезу сумішей різних полімерів і, як наслідок, до утруднення встановлення структури останніх, а також до значної зміни властивостей полімерів в залежності від якості вихідних продуктів, режимів синтезу та глибини протікання поліконденсації [2–4]. Дослідження носять фрагментарний характер і не дозволяють прогнозувати можливість практичного застосування борвмісних полімерів. Крім того, відомості про структуру полімерів в опублікованих роботах часто не носять переконливого характеру. У той же час недостатньо вивчення термостійкості цих полімерів.

Формулювання мети дослідження

Метою статті є синтез борвмісних дифенілолпропанформальдегідних смол і отримання на їх основі термостійких покриттів з гарними фізико-механічними та антикорозійними властивостями.

Викладення основного матеріалу дослідження

Борвмісні дифенілолпропанформальдегідні смоли отримували в кілька стадій. На першій стадії було отримано полієфір поліетерефікацією борної кислоти з діфенілолпропаном в о-ксилолі при температурі 130 °C протягом однієї години, при азеотропній відгонці води. Після розчинник відганяли і досушували отриманий ефір в вакуумі. В залежності від співвідношення вихідних компонентів дифенілолпропану і борної кислоти були отримані ди- і триєфіри бісфенолу А і борної кислоти (рис. 1).

На другому етапі проведення синтезу, при молярному співвідношенні ефіру бісфенолу А і формальдегід 1:3 в лужному середовищі, з виходом 75 % були отримані метилольні похідні борорганічного ефіру дифенілолпропану і формальдегіду (рис. 2).

На наступному етапі була проведена реакція етерифікації отриманих метилольних похідних бутиловим спиртом у співвідношенні 2:1. Реакцію етерифікації проводили в лужному середовищі при температурі 90–95 °C (рис. 3).

На заключному етапі в синтезі ББФС при ретельному перемішуванні і температурі 100–105 °C додавали розрахункову кількість (0,5–5 мас.%) соняшникової олії. Отримували прозорі світло-жовті розчини ББФС в бутиловому спирті. Таким чином були отримані бутанолізована борвмісна дифенілолпропанформальдегідна смола на основі формаліну (ББФС-1) та параформу (ББФС-2), які при кімнатній температурі утворюють безбарвні покриття, фізико-механічних властивості показники яких занесені до табл. 1.

Отримані покриття порівнювали з раніше отриманими покриттями з бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів на основі формаліну, модифікованими соняшниковою олією (БДФО-1) та бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів на основі параформу, модифікованими соняшниковою олією (БДФО-2) [5].

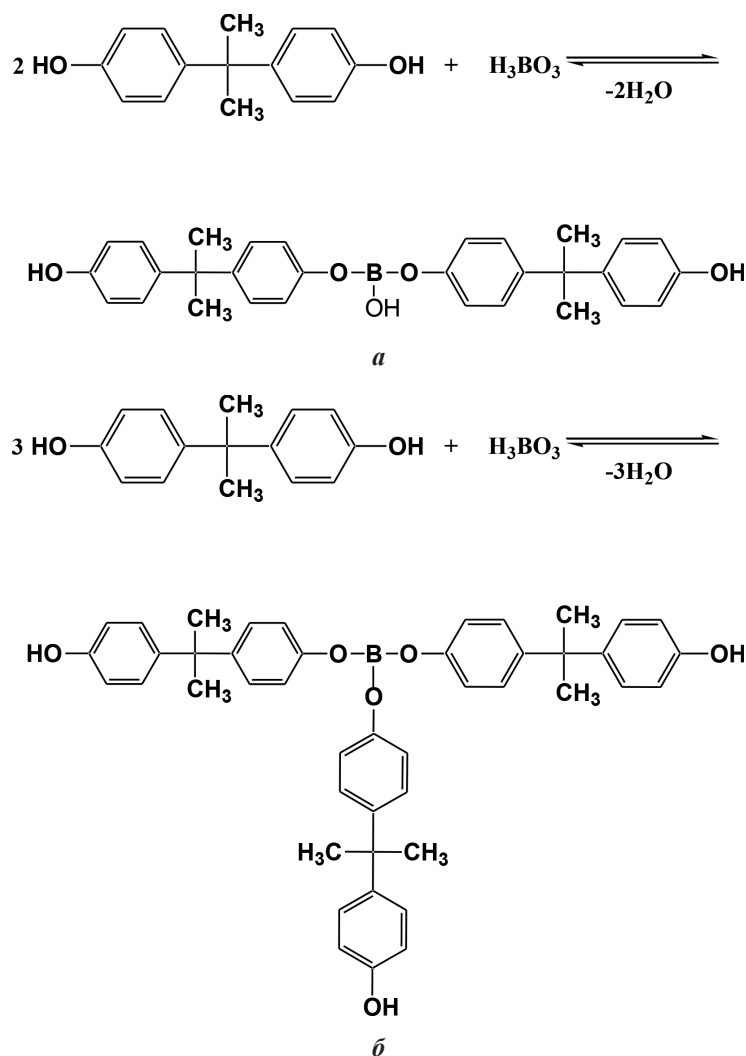


Рис. 1. Принципова схема отримання ди- (а) і три- (б) ефіру бісфенолу А і борної кислоти

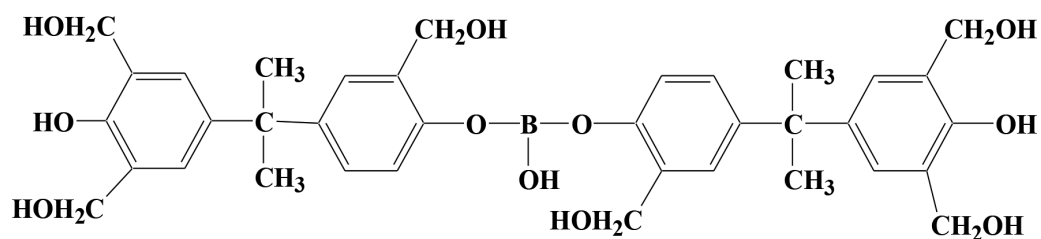


Рис. 2. Принципова хімічна будова метилових похідних діефіру бісфенолу А і борної кислоти

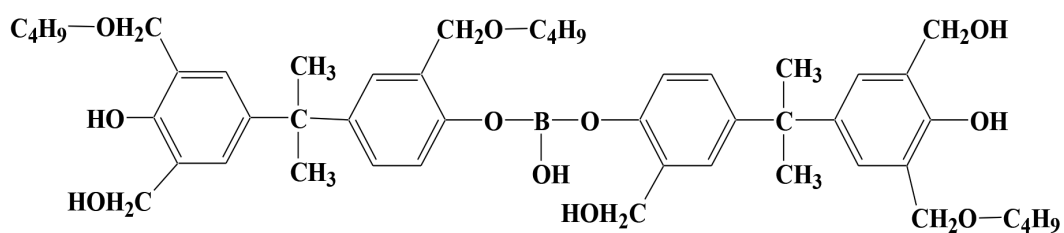


Рис. 3. Принципова хімічна будова бутанолізованих продуктів конденсації діефіру бісфенолу А і борної кислоти з формальдегідом (ББФС)

Таблиця 1

Фізико-механічні показники отриманих смол

№ п/п	Показник	Смола			
		БДФО-1	БДФО-2	ББФС-1	ББФС-2
1	Зовнішній вигляд	Прозора світло-жовта в'язка рідина	Прозора світло-жовта в'язка рідина	Прозора світло-жовта в'язка рідина	Прозора світло-жовта в'язка рідина
2	Умовна в'язкість по віскозиметру ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм при $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, сек.	118	120	116	110
3	Густина, кг/л	0,99	0,99	0,97	0,98
4	Масова доля нелетких речовин, %	57	56	58	59
5	Час повного затвердіння покриття при температурі $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, годину	24-26	24-26	24-26	24-26
6	Твердість плівки по маятниковому приладу М-3, на 7 добу ум. од.	0,53	0,55	0,55	0,56
7	Еластичність покриття при вигині, не більш, мм	5	6	4	4
8	Адгезія до чорного металу, бали	3	3	2	2
9	Міцність при прямому ударі, см	40	40	50	50
10	Блиск при 45° , ум.од.	62	62	65	64
12	Розчинність	У спиртах, ароматичних вуглеводнях (толуолі, ксилолі)	У спиртах, ароматичних вуглеводнях (толуолі, ксилолі)	У спиртах, ароматичних вуглеводнях (толуолі, ксилолі)	У спиртах, ароматичних вуглеводнях (толуолі, ксилолі)

З представлених даних в таблиці 1 видно, що фізико-механічні показники отриманих смол не значно відрізняються, окрім показників еластичності покриття та міцності при ударі. Це вказує на те, що покриття БДФО-1, БДФО-2 є більш крихкими, ніж покриття на основі ББФС-1, ББФС-2.

З метою встановлення стійкості до термоокиснювальної деструкції синтезованих смол було проведено термогравіметричний аналіз, результати якого зображено на рисунку 4.

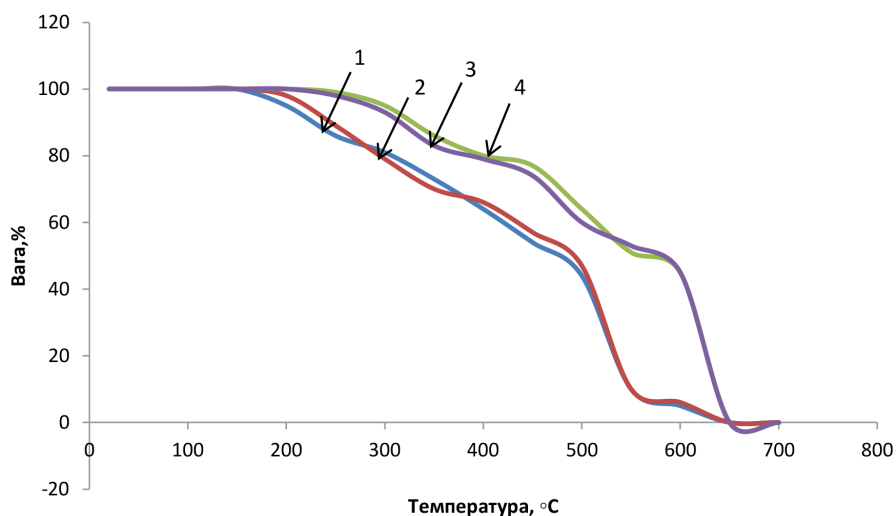


Рис. 4. Залежність зміни ваги при зміні температури від $25 ^\circ\text{C}$ до $700 ^\circ\text{C}$: 1 – БДФО-1; 2 – БДФО-2; 3 – ББФС-1; 4 – ББФС-2

Аналізуючи отримані результати видно, що втрата маси покриттів на основі ББФС-1 та ББФС-2 починається при температурі $250\text{--}260 ^\circ\text{C}$, в той час як для БДФО-1 та БДФО-2 при $175 ^\circ\text{C}$. Виходячи із отриманих показників при температурі $600 ^\circ\text{C}$ втрата маси ББФС-1 та ББФС-2 становить трохи 45 %, в той час, як БДФО-1 та БДФО-2 розкладається практично повністю 5–6 %.

Розглядаючи в якості параметра термостійкості ступінь перетворення покриття при температурі $20\text{--}300 ^\circ\text{C}$, то покриття (згідно нумерації наведених в таблиці 1) за термостійкістю можна розташувати в наступний ряд:

$$№ 4 = № 3 \geq № 2 \geq № 1$$

З представленого ряду видно що, найбільш термостійкими є ББФС-1 та ББФС-2. Ці результати доводять, що додавання бору підвищує термічну стабільність покриттів на основі дифенілолпропанформальдегідних смол. Це

також підтверджується даними літератури, відповідно до яких збільшення термічна стабільність смол буде збільшуватись зі збільшенням вмісту бору [4].

Висновки

В результаті проведеної роботи синтезовано борвмісні дифенілолпропанформальдегідні смоли та отримано покриття на їх основі. Встановлено, що покриття на основі борвмісних бутанолізованих дифенілолпропанформальдегідних олігомерів, модифікованих жирами рослинного походження мають кращі показники еластичності та міцності при ударі, а також вищу термічну стабільність, ніж подібні сполуки без бору. Так, початкова температура деградації покриттів підвищується на 75 °С.

Список використаної літератури

1. Kawamoto A. M., Pardini L. C., Diniz M. F., Lourenço V. L. Synthesis of a boron modified phenolic resin. *J. Aerosp. Technol. Manag.* № 2. 2010. P. 169–182.
2. Kulesh E. A., Piliptsov D. G., Rogachev A. V., Hong J. X., Fedosenko N. N., Kolesnyk V. Boron-carbon coatings: structure, morphology and mechanical properties. *Journal of Engineering Sciences*. 2020. V. 7(2). P. 1–9.
3. Zhang, L.; Zhang, X.; Wang, R.; Zhang, Y.; Wu, J.; Zhou, Z.; Yin, P. Research Progress in Boron-Modified Phenolic Resin and Its Composites. *Polymers*. 2023. V. 15. P. 3543–3555.
4. Jungang Gao, Weihong Wu, Xing Lic. Synthesis and Thermal Properties of a Boron-Containing Bisphenol-S Formaldehyde Resin. *Advanced Materials Research*. 2011. V. 239–242. P. 2905–2908.
5. Суворова Ю.О., Черваков О.В., Андріянова М.В., Бортницький В.І., Комлякова О.М. Плівкоутворення бутанолізованих дифенілолпропан-формальдегідних олігомерів, модифікованих жирами рослинного та тваринного походження. *Питання хімії та хімічної технології*. 2016. V. 4. P. 67–72.

References

1. Kawamoto A. M., Pardini L. C., Diniz M. F., Lourenço V. L. (2010) Synthesis of a boron modified phenolic resin. *J. Aerosp. Technol. Manag.* № 2. P. 169–182.
2. Kulesh E. A., Piliptsov D. G., Rogachev A. V., Hong J. X., Fedosenko N. N., Kolesnyk V. (2020) Boron-carbon coatings: structure, morphology and mechanical properties. *Journal of Engineering Sciences*. V. 7(2). P. 1–9.
3. Zhang, L.; Zhang, X.; Wang, R.; Zhang, Y.; Wu, J.; Zhou, Z.; Yin, P. (2023) Research Progress in Boron-Modified Phenolic Resin and Its Composites. *Polymers*. V. 15. P. 3543–3555.
4. Jungang Gao, Weihong Wu, Xing Lic. (2011) Synthesis and Thermal Properties of a Boron-Containing Bisphenol-S Formaldehyde Resin. *Advanced Materials Research*. V. 239–242. P. 2905–2908.
5. Suvorova Y. A., Chervakov O. V., Andriianova M. V., Bortnitskiy D. I., Komlyakova O. N. (2016) Formation of films of butanolic dyphenyl propane formaldehyde oligomers modified by vegetable oils and animal fats. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. V. 4, p. 67–72.