

УДК 667.6

У поліконденсаційних олігомерах наявність реакційно-здатних груп, їх кількість і структура відіграють важливу роль. Проте у спеціальній літературі це питання мало розглянуте. Встановлена математична залежність степеню полімеризації поліконденсаційних олігомерів від константи поліконденсації і критерію активності. Показана достовірність математичної залежності. Завданням наших досліджень було вивчення впливу активних груп на структуру і властивості олігомерів

Ключові слова: активні групи, структура олігомерів, процес поліконденсації, критерій активності

В поликонденсационных олигомерах наличие реакционно-способных групп, их количество и структура играют важную роль. Однако в специальной литературе этот вопрос мало изучен. Установлена математическая зависимость степени полимеризации поликонденсационных олигомеров от константы поликонденсации и критерия активности. Показана достоверность математической зависимости. Задачей наших исследований было изучение влияния активных групп на структуру и свойства олигомеров

Ключевые слова: активные группы, структура олигомеров, процесс поликонденсации, критерий активности

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ПО КРИТЕРИЮ АКТИВНОСТИ

В. З. Маслош

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой

Кафедра технологии
высокомолекулярных соединений*

E-mail: masloshVZ@mail.ru

О. В. Маслош

Кандидат химических наук, доцент
Технологический институт*

ул. Донецькая, 43, г. Северодонецк, Украина, 93400

Н. Н. Тараненко

Аспирант*

E-mail: natalinik2000@mail.ru

Е. Б. Лошкова

Аспирант*

E-mail: elenaborisovna2@tambler.ru

*Институт химических технологий

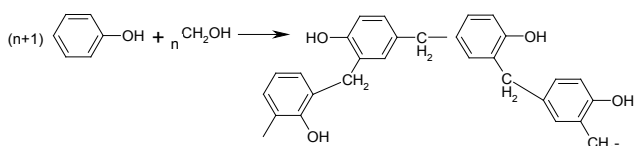
ул. Ленина 31, г. Рубежное, Украина, 93009

1. Введение

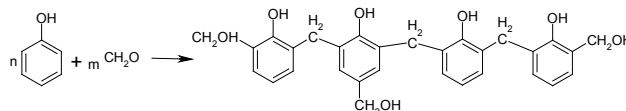
Фенолоформальдегидные смолы – олигомерные продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом в присутствии катализатора.

В зависимости от соотношения между фенолом и формальдегидом примененного катализатора (кислый, щелочной) и условий реакций смолообразования получают смолы двух типов – новолачные и резольные.

Новолачные смолы – это термопластичные олигомеры, получаемые в результате взаимодействия фенола с формальдегидом в кислой среде при небольшом избытке фенола. При использовании трехфункционального фенола образуются новолаки нерегулярной структуры, из-за активности будут одновременно орто- и пара-положения фенола:



Резольные смолы – это терморезистивные олигомеры, способные образовывать пространственные полимеры под действием катализатора или при нагревании. Резольные смолы получают при взаимодействии фенола с избытком формальдегида в щелочной среде.



При поликонденсации фенола с формальдегидом происходят последовательные и параллельные реакции. Из них наиболее типичные и многократно повторяющиеся: присоединение формальдегида к фенолу, с образованием фенолоспирта, а также конденсация фенолоспиртов с фенолами, олигомерами или между собой. Как присоединение, так и конденсация протекают при участии активных атомов водорода фенольного ядра, находящихся в орто- и параположениях по отношению к фенольному гидроксилу.

В лакокрасочной технологии фенолоформальдегидные смолы нашли применение как самостоятельные отверждаемые и неотверждаемые пленкообразующие

щие вещества, а также в виде композиций с масляными пленкообразователями и алкидами. Кроме этого они служат модифицирующими добавками для других пленкообразующих веществ.

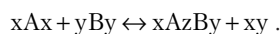
Из фенолоформальдегидного полимера путем добавления различных наполнителей получают фенолоформальдегидные пластмассы, так называемые, фенопласты. Их применение очень широко. Это и шарикоподшипники, шестерни и тормозные накладки для машин; и хороший электроизоляционный материал в радио- и электронике. Также они используются для изготовления деталей больших размеров, например, телефонных аппаратов, электрических контактных плат.

Такие олигомеры содержат в своей структуре реакционно-способные группы. Это дает возможность при взаимодействии с другими веществами в процессе переработки получать изделия из высокомолекулярного полимера, минуя стадии полимеризации или поликонденсации. Кроме того, такие процессы сопровождаются значительно меньшими тепловыми эффектами по сравнению с полимеризацией или поликонденсацией, позволяют уменьшить усадку изделий и получить полимеры регулярной структуры. Все эти факторы объясняют широкое промышленное применение поликонденсационных олигомеров для получения слоистых, древесноволокнистых и древесностружечных материалов, пенопластов, компаундов, клеев и др.

2 Цель и задачи исследования

Очевидно, что в поликонденсационных олигомерах наличие реакционно-способных групп, их количество и структура играют важную роль. Однако в специальной литературе этот вопрос мало изучен. Задачей наших исследований было изучение влияния активных групп на структуру и свойства олигомеров. Целью данной работы является применения критерия активности для расчета процесса поликонденсации фенолоформальдегидных смол.

Любой процесс поликонденсации может быть представлен схемой:



Каждый из мономеров участвует в образовании в макромолекуле связей AzB , либо связей Ax или By . Обозначив количество мономера $x\text{Ax}$, участвующего в образовании связи AzB , как $x\text{A}^1\text{x}$, а количество мономера $x\text{Ax}$, участвующего в образовании связи Ax , как $x\text{A}^2\text{x}$ и приняв общее количество мономера за условную единицу, получим равенство: $x\text{A}^1\text{x} = 1 - (x\text{Ax} - x\text{A}^2\text{x})$. Разделив полученное уравнение на моль мономера $y\text{By}$ получаем:

$$\frac{x\text{A}^1\text{x}}{y\text{By}} = 1 - \left(\frac{x\text{Ax}}{y\text{By}} - \frac{x\text{A}^2\text{x}}{y\text{By}} \right). \quad (1)$$

Первый член уравнения $\frac{x\text{A}^1\text{x}}{y\text{By}}$ выражает количе-

ство связей AzB на моль мономера и является величиной, обратно пропорциональной степени полимери-

зации n . Второй член уравнения $\frac{x\text{Ax}}{y\text{By}}$ выражает моль-

ное соотношение мономеров, которое мы обозначили как константу поликонденсации K_n , позаимствовав такое обозначение из монографии [2].

Соотношение $\frac{x\text{A}^2\text{x}}{y\text{By}}$ характеризует мольную кон-

центрацию реакционно-способных групп в олигомере, которую мы обозначили как критерий активности K_a . Подставив принятые обозначения в уравнение 1 и решая его получаем:

$$n = \frac{1}{1 - (K_n - K_a)}.$$

Полученная формула довольно проста и удобна в использовании. Константа поликонденсации – мольное соотношение компонентов поликонденсации, всегда задается условиями синтеза. Для определения критерия активности олигомеров необходимо знать концентрацию реакционно-способных групп в олигомере. Методики определения кислотного и гидроксильного числа полиэфиров являются тривиальными и не вызывают трудностей. Аналогичная ситуация и с определением метилольных групп в аминокформальдегидных олигомерах, спиртобензольных групп у фенолоформальдегидных олигомеров, эпоксидных групп в эпоксидных олигомерах, аминогрупп в полиамидах. Перевод весовых значений реакционно-способных групп в мольные проценты также не вызывает трудностей.

3 Экспериментальные данные и их обработка

В ходе исследования были синтезированы фенолоформальдегидные олигомеры двух типов: новولاк и резол по следующей методике.

3.1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и холодильником, помещаем 38 г фенола, 9 г формалина (9 мл) и перемешиваем смесь до полного растворения. Затем в колбу добавляем 0,5 г соляной кислоты (0,42 мл) и нагреваем смесь при 90-100⁰С в течение 20-40 мин. Как только начнется бурная реакция, нагревание прекращаем. Далее реакция будет продолжаться самопроизвольно. После бурного периода реакции снова продолжаем нагревание до тех пор, пока смесь не разделится на 2 слоя: верхний – водный и нижний – густой светло-коричневый. Содержимое колбы сливаем в фарфоровую чашку, даем отстояться и сливаем верхний водный слой.

После завершения реакции проводились анализы на содержание свободного формальдегида, содержание свободного фенола и содержание метилольных групп. Результаты анализов:

Содержание свободного формальдегида в смоле

$$X = \frac{0.003 * (21.2 - 19.1)}{1.0563} * 1 * 100 = 0.59\% \quad 0,005 \text{ моль}$$

Содержание свободного формальдегида в надсмольной воде

$$X = \frac{0.003 * (24 - 19.1)}{1.4626} * 1 * 100 = 1.01\% \quad 0,008 \text{ моль.}$$

Содержание метилольных групп в смоле:

$$Z = 1.033 * (13.41 - 0.59 - 1.01) = 12.19\% .$$

Содержание свободного фенола в смоле

$$C(C_6H_5OH) = \frac{0.0184 * (17.1 - 3.46) * 15.667}{1000} * \frac{1000}{10} * 1000 = 393.20 \text{ мг/л} \quad 0,004 \text{ моль.}$$

Содержание свободного фенола в надсмольной воде

$$C(C_6H_5OH) = \frac{0.0184 * (17.1 - 2.45) * 15.667}{1000} * \frac{1000}{10} * 1000 = 422,31 \text{ мг/л} \quad 0,005 \text{ моль.}$$

Расчеты по критерию активности для данной полученной смолы:

$$\text{Соотношение Ф:F} = 8 : 7.$$

Учитывая количество непрореагировавшего фенола и формальдегида мольное соотношение для определения K_{II} будет следующим:

Количество прореагировавшего фенола: 8 моль - 0,004 моль - 0,005 моль = 7,991 моль.

Количество прореагировавшего формальдегида: 7 моль - 0,008 моль - 0,005 моль = 6,987 моль.

Определяем K_{II} :

$$K_{II} = \frac{6,987}{7,991} = 0,87 .$$

Определяем степень полимеризации:

$$n = \frac{1}{1 - 0.87 - 0} = \frac{1}{0.13} = 7.69 .$$

Принимаем $n = 8$

Определяем молекулярную массу олигомера:

$$M.M. = (7.991 * 94) + (6.987 * 30) - (6.987 * 18) = 751.15 + 206.91 - 125.77 = 834.99 \text{ г/моль.}$$

Полученные данные расчета поликонденсации новолачной фенолоформальдегидной смолы по критерию активности, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные данные по критерию активности для новолачной смолы

Ф:F	K_{II}	П расч.	П прин.	Молекулярная масса олигомера
7,991:6,987	0,87	7,69	8	834,99

3.2. В трехгорлую колбу снабженную мешалкой, термометром и холодильником помещаем 8,4 г фенола, 9,4 г формалина (9 мл) и 0,6 г раствора аммиака (0,6 мл) и нагреваем смесь при 90 °С. Через 30-40 минут

реакционная масса мутнеет и разделяется на два слоя: верхний - водный и нижний - смоляной. Смоляной слой нагревают на водяной бане в течение 30 минут при 60 °С. Полученный в виде клейкой прозрачной массы резол выдерживают еще 4-6 часов на воздухе при температуре 75 °С.

После завершения реакции проводились анализы на содержание свободного формальдегида и содержание метилольных групп. Результаты анализов:

Содержание свободного формальдегида в смоле

$$X = \frac{0,4 * 0,03003 * 100}{1,1696} = 1,03\% \quad 0,007 \text{ моль.}$$

Содержание свободного формалина в надсмольной воде

$$X = \frac{1,7 * 0,03003 * 100}{0,9614} = 5,31\% \quad 0,03 \text{ моль.}$$

Содержание метилольных групп в смоле

$$Z = 1.033 * (27.06 - 1.03 - 5.31) = 21.40\% .$$

Содержание свободного фенола в смоле

$$C(C_6H_5OH) = \frac{0.0184 * (17.1 - 1.8) * 15.667}{1000} * \frac{1000}{10} * 1000 = 441.06 \text{ мг/л} \quad 0,004 \text{ моль.}$$

Содержание свободного фенола в надсмольной воде

$$C(C_6H_5OH) = \frac{0.0184 * (17.1 - 6.5) * 15.667}{1000} * \frac{1000}{10} * 1000 = 305.57 \text{ мг/л} \quad 0,003 \text{ моль.}$$

Расчет по критерию активности:

$$\text{Соотношение Ф:F} = 6 : 9.$$

Учитывая количество непрореагировавшего фенола и формальдегида мольное соотношение для определения K_{II} будет следующим:

Количество прореагировавшего фенола: 6 моль - 0,004 моль - 0,003 моль = 5,993 моль

Количество прореагировавшего формалина: 9 моль - 0,007 моль - 0,03 моль = 8,963 моль

Определяем K_{II} :

$$K_{II} = \frac{8,963}{5,993} = 1,49 .$$

Определяем молекулярную массу:

$$M.M. = (5,993 * 94) + (8,963 * 30) - (5,963 * 18) = 563,24 + 268,89 - 107,33 = 724,9 \text{ г/моль.}$$

Определяем массовый процент метилольных групп:

Мольный процент:

$$\frac{17,11}{31} = 0,55 .$$

Определяем среднее мольное звено:

$$\frac{724,9 - 124}{6} = 100,15.$$

Определяем процент звеньев:

$$100 - 17,11 = 82,89\%.$$

Определяем мольный процент звеньев:

$$\frac{87,17}{100,15} = 0,87.$$

$$\text{Определяем } K_a = \frac{0,55}{0,87} = 0,63.$$

Определяем степень полимеризации:

$$n = \frac{1}{1 - 1,49 - 0,63} = \frac{1}{0,14} = 7,14.$$

Принимаем $n = 8$.

Полученные данные расчета поликонденсации резольной фенолоформальдегидной смолы по критерию активности, приведены в табл. 2.

Литература

1. Парамонкова, Т. В. Крашение полимеров [Текст] / Т. В. Парамонкова. – Л.: Химия, 1980. – 320 с.
2. Ульрих, П. Полиэфиры и алкидные смолы [Текст] / Пот Ульрих. – М.: Пэйнт-Медиа, 2009.
3. Слоним, И. Я. Определение строения мочевиноформальдегидных смол циклоцепной структуры методом ЯМР¹³C [Текст] / И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, Л. Н. Смирнова // ВМС. – 1977. – т. (А) XIX, №4. – С. 793-807.
4. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] : учеб. пос. для вузов / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
5. Сорокин, М. Ф. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ [Текст] / М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко. – М.: Химия, 1976. – 264 с.
6. Маслош, В. З. Критерий активности поликонденсационных олигомеров [Текст] / В. З. Маслош, Н. Н. Алексеева, О. В. Маслош, Н. П. Головненко, Р. П. Савяк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №2/6(56). – С. 4-6.
7. Калинская, Т. В. Окрашивание полимерных материалов [Текст] / Т. В. Калинская, С. Г. Доброневская, Э. А. Аврутина. – Л.: Химия, 1985. – 183 с.
8. Гурвич, Я. А. Химия и технология промежуточных продуктов органических красителей и химикатов для полимерных материалов [Текст] / Я. А. Гурвич, С. Т. Кулик. – М.: Высшая школа, 1974. – С. 126-171.
9. Соколов, Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации [Текст] / Л. Б. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 175 с.
10. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров [Текст] / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

Таблица 2

Расчет по критерию активности для резольной смолы

Ф:F	K _n	Молекулярная масса олигомера	Массовый процент метилольных групп	Мольный процент	Среднее мольное звено	Процент звеньев	Мольный процент звеньев	K _a	Степень полимеризации
5,993:8,963	1,49	724,9	17,11	0,55	100,15	87,17	0,87	0,63	8

4. Выводы

Смотря на полученные данные, видно что расчет процесса поликонденсации фенолоформальдегидных смол по критерию активности облегчает определение расчетных данных данного процесса. Таким образом, критерий активности дает возможность рассчитать показатели синтезируемых смол.