

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ СУЛЬФОМЕТИЛЮВАННЯ ФЕНОЛУ В ТЕХНОЛОГІЇ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Соколенко Н. М., Рубан Е. В., Попов Є. В.

1. Вступ

Дослідження реакції сульфометилювання фенолу становить практичний інтерес у зв'язку з доступністю фенолу і можливістю синтезу на його основі водорозчинних нетоксичних сполук, що використовуються в якості присадок, бактерицидних речовин та добавок до бетонних сумішей. А також диспергаторів, пластифікаторів, іонообмінних смол та ін. [1, 2]. Одним з вивчених методів синтезу такого роду сполук є конденсація фенолів з формальдегідом та подальше сульфонування отриманої фенолальдегідної смоли (новолаку) сірчаною кислотою, взятої в невеликій кількості. Сульфонування смоли новолачного типу проводять при температурі 110–120 °С концентрованою сірчаною кислотою протягом 4–8 годин [3, 4]. Недоліком цього методу є те, що продукт реакції являє собою досить складну суміш мономерів, димарів, тримерів і вільного фенолу [5]. Отримання водорозчинних продуктів іншим методом: сульфометилюванням фенолу, проводять з бісульфітними з'єднаннями альдегідів. Продукт взаємодії формальдегіду з бісульфітом натрію в силу своєї низької ціни представляє великий інтерес у використанні його в якості агента для сульфометилювання [6]. Авторами у попередніх роботах [7, 8] проводилося вивчення реакції сульфометилювання фенолу заздалегідь приготавленим бісульфітним похідним формальдегіду у водному середовищі при мольному співвідношенні формальдегід:бісульфіт натрію, рівному 1:1,25. До отриманої суміші додавали фенол і, при постійному розмішуванні, нагрівали до 125–130 °С під тиском. Реакційну масу витримували при даній температурі протягом 1 години. При цьому, отримана реакційна маса являє собою двофазну систему: відмічався розподіл фенолу в верхньому органічному шарі, а нижній шар являє собою водний розчин бісульфітного похідного формальдегіду. Ступінь переходу реагентів через поверхню розділу фаз (ПРФ) низька. Суттєвими недоліками цього способу є відносно низький вихід цільового продукту та достатньо висока температура проведення реакції. Тому автори вважають актуальним для вирішення подібних проблем використовувати прийом стабілізації реакційної маси в умовах міжфазного каталізу за допомогою поверхнево-активних речовин в якості катализатору (метод міжфазного каталізу – МФК) [9].

Отже, *об'єктом дослідження* є реакції сульфометилювання фенолу, з метою отримання водорозчинних нетоксичних продуктів на його основі, що використовуються в якості поверхнево-активних речовин (ПАР). *А метою дослідження* є вивчення можливості проведення реакції сульфометилювання фенолів бісульфітним похідним формальдегіду у водному середовищі в присутності міжфазних катализаторів та підбір оптимальних технологічних умов отримання ПАР на їх основі.

2. Методика проведення досліджень

У лабораторних умовах проведено ряд реакцій сульфометилювання фенолу в присутності різних ПАР: неіоногенного ПАР Неонола АФ-9-12 (оксіетильований моноалкілфенол) і аніонактивної ПАР Диспергатора НФ (продукт одержаний сульфуванням нафталіну сірчаною кислотою з подальшою конденсацією з формальдегідом). Для стабілізації водневого показника системи використовували діетаноламін в обсязі 0,05 % від загальної маси основних компонентів. Кількість каталізатора брали з розрахунку 0,1; 0,05; 0,005 % від маси завантажених компонентів.

Дослід 1. У трьохгорлу круглodonу колбу ємністю 1,5 дм³ завантажують 429 г 94 %-го сульфїту натрію, 240 мл води, 190 г фенолу, 204 г формалїну (37 % розчин формальдегїду), 1,06 г Неонола АФ-9-12, а також 5,3 г діетаноламіну. Реакційну масу при постійному розмішуванні нагрівають до 75–80 °С. Витримують при цій температурі впродовж 1 години. (При цьому можливий саморозігрів реакційної маси до 85–90 °С). Масу охолоджують і відбирають пробу на аналіз. Готовий продукт представляє собою в'язку рідину помаранчевого кольору.

Дослід 2. Проводили за аналогією досліду 1. Кількість каталізатору неонола АФ-9-12 завантажували 0,53 г.

Дослід 3. Проводили за аналогією досліду 1. Кількість каталізатору неонола АФ-9-12 завантажували 0,053 г.

Дослід 4. У трьохгорлу круглodonну колбу ємністю 1,5 дм³ завантажують 429 г 94 %-го сульфїту натрію, 240 мл води, 190 г фенолу, 204 г формалїну (37 % розчин формальдегїду), 1,06 г Диспергатора НФ, а також 5,3 г діетаноламіну. Реакційну масу при постійному розмішуванні нагрівають до 75–80 °С. Реакційну масу витримують при цій температурі впродовж 1 години при постійному перемішуванні. Масу охолоджують і відбирають пробу на аналіз. Готовий продукт представляє собою в'язку рідину червонувато-коричневого кольору.

Дослід 5. Проводили за аналогією досліду 4. Кількість каталізатору Диспергатора НФ завантажували 0,53 г.

Дослід 6. Проводили за аналогією досліду 4. Кількість каталізатору Диспергатора НФ завантажували 0,053 г.

Аналіз продуктів проводили згідно з нормативними документами [10].

У зв'язку з тим, що отримані продукти є полімолекулярними, у дослідженнях їх склад характеризували величиною K (співвідношенням вмісту високо- і низкомолекулярної фракцій).

Ступінь сульфування визначали за вмістом органічної сірки і виражали кількістю сульфогруп (величиною S) на 1000 одиниць молекулярної маси.

За характеристику поверхнево-активних властивостей отриманих зразків прийняли величину критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), яку визначали за властивостями розчину, що залежать від числа і розмірів кінетично активних частинок, в залежності від його оптичних характеристик.

3. Результати досліджень та обговорення

Властивості отриманих продуктів порівнювали з аніонактивною ПАР, відомою під назвою Диспергатор ФС, що являє собою продукт конденсації фенолу, формальдегїду та сульфїту натрію. Отриманні данні представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники отриманих продуктів

№	Назва продукту	Масова частка сульфату натрію, %	Масова частка нерозчинних у воді речовин, %	Водний показник рН	<i>K</i>	Ступінь сульфурвання (<i>S</i>)	<i>KKM</i> , г/дм ³
1	Диспергатор ФС	0,1	0,1	–	1,1	2,0	2,0
2	Продукт сульфометилювання фенолу в присутності Неонол АФ-9-12: Дослід 1 Дослід 2 Дослід 3	0,15 0,3 0,25	0,1 0,2 0,15	8 8 9	0,5 1 0,5	1 1,5 1,6	2,5 3,5 2,4
3	Продукт сульфометилювання фенолу в присутності Диспергатора НФ: Дослід 4 Дослід 5 Дослід 6	0,15 0,23 0,2	0,1 0,2 0,15	9 8 9	1 1,5 1,5	1,5 2,0 2,1	3,6 4,1 3,7

В результаті проведених досліджень було встановлено, що Неонол АФ-9-12 та Диспергатор НФ роблять сильний вплив, що активує процес сульфометилювання фенолу. Реакції протікають з достатньо високою швидкістю при температурі 75–80 °С в лужному середовищі (рН). Найважливішою характеристикою ПАР є критична концентрація міцелоутворення (*KKM*). *KKM* – це мінімальна молярна концентрація ПАР, при якій можна експериментально виявити колоїдно-дисперсну фазу. При невеликих концентраціях (<10⁴ моль/л) ПАР утворюють істинні розчини, а при підвищенні концентрації в них з'являються міцели, утворені у вигляді агрегатів особливої будови.

Як видно з табл. 1, *KKM* отриманих продуктів близька за значенням до *KKM* зразка для порівняння. Також з підвищенням величини *K*, величина *KKM* зростає, таким чином при збільшенні молекулярної маси поверхневий натяг водних розчинів підвищується та призводить до зниження поверхневої активності. Таким чином, по величині *KKM* можна припустити, що отримані продукти можна використовувати в якості поверхнево-активних речовин.

На підставі дослідження токсико-гігієнічних властивостей встановлено, що отриманий продукт на основі сульфометилюваного феноло-формальдегіду відноситься до третього класу небезпеки. Тому отримані продукти можуть бути запропоновані для використання в якості аніоноактивних ПАР в різних галузях застосування: в текстильній промисловості в якості допоміжних речовин (стабілізатори, змочувачі, диспергатори), в будівництві (пластифікатори для бетону) та ін.

4. Висновки

В результаті досліджень запропоновано спосіб одержання аніоноактивної ПАР, який включає сульфурвання фенолу бісульфітним похідним формальдегіду при температурі від 75–80 °С в умовах міцелярного каталізу. В якості каталізатору було

використано оксіетильований моноалкілфенол на основі тримерів пропілену (неіоногенна ПАР Неонол АФ-9-12) та продукт, отриманий сульфуванням нафталіну сірчаною кислотою з подальшою конденсацією з формальдегідом (аніонактивна ПАР – Диспергатор НФ). Для стабілізації водневого показника системи рекомендовано використання діетаноламіну. Встановлено, що добавка в якості каталізатора Неонола АФ-9-12 або Диспергатор НФ у кількості 0,1–0,005 % від загальної маси реагентів дозволяє отримати однорідну і стабільну в часі реакційну масу. Застосування цих каталізаторів дозволило поліпшити основні технологічні параметри: знизити температуру реакції з 125–130 °С до 75–80 °С, скоротити тривалість процесу з 3 годин до 1 години, проводити процес при атмосферному тиску. Перевагою даної технології також є безвідхідне, одностадійне виробництво та доступна українська сировина.

За результатами досліджень розроблена технологія отримання ПАР, що є екологічно чистою і економічно вигідною, та може бути запропонована для розширення галузі застосування ПАР і є альтернативною заміною речовин, що вже застосовуються.

Література

1. Synthesis and Characterization of Bio-Oil Phenol Formaldehyde Resin Used to Fabricate Phenolic Based Materials / Cui Y., Hou X., Wang W., Chang J. // *Materials*. 2017. Vol. 10, Issue 6. P. 668. doi: <http://doi.org/10.3390/ma10060668>
2. Zoumpoulakis L., Simitzis J. Ion exchange resins from phenol/formaldehyde resin-modified lignin // *Polymer International*. 2001. Vol. 50, Issue 3. P. 277–283. doi: <http://doi.org/10.1002/pi.621>
3. Журавлев В. А., Мурашкина Т. В. Исследование процесса и состава продуктов сульфометилирования фенола // *Вестник Кузбасского государственного технического университета. Химическая технология*. 2005. № 6. С. 85–87.
4. Ионный обмен и его применение: сборник статей / Акад. наук СССР. Отделение химических наук. Комис. по хроматографии; отв. ред. Чмутов К. В. Москва: Академия наук, 1959. 320 с.
5. Aromatic Compounds // *Organic Chemistry*. De Gruyter, 2018. P. 303–307. doi: <http://doi.org/10.1515/9783110565140-018>
6. Gilbert E. Recent Developments in Preparative Sulfonation and Sulfation // *Synthesis*. 2002. Vol. 1969, Issue 1. P. 3–10. doi: <http://doi.org/10.1055/s-1969-34188>
7. Использование фенольных сточных вод коксохимических производств в технологии пластифицирующих добавок для бетона / Соколенко Н. М., Попов Е. В., Рубан Э. В., Фастовецкая Е. В. // *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2016. № 5 (229). С. 14–18.
8. Технология ПАВ на основе производных фенола / Юсимова Ю. М., Исак А. Д., Попов Е. В // *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2014. № 9 (216). С. 186–190.
9. Межфазный катализ / Демлов Э., Демлов З.; пер. с англ. Юфита С. С.; под ред. Яновской Л. А. М.: Мир, 1987. 465 с.
10. ГОСТ 6848-79. Диспергатор НФ технический. Технические условия. Изменения N 1, 2 (содержание нерастворимых в воде веществ в пересчете на сухой продукт, содержание сульфата натрия в пересчете на сухой продукт). URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-6848-79>