

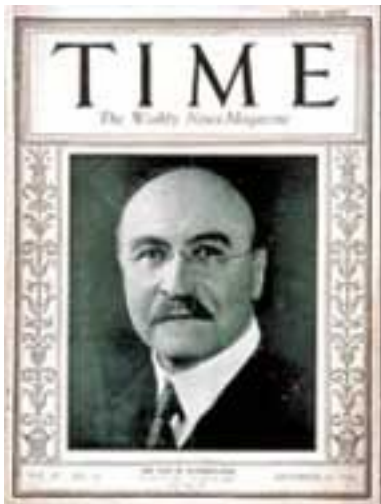
**СИНТЕЗ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

ЛЕКЦИЯ № 4.2

План лекции

1. ФЕНОЛО-АЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ПЛАСТМАССЫ НА ИХ ОСНОВЕ

- *МОНОМЕРЫ*
- *ПОЛУЧЕНИЕ*
- *КЛАССИФИКАЦИЯ*
- *СВОЙСТВА*
- *ПРИМЕНЕНИЕ*



Лео Хендрик Бакеланд изобрел

фенолоформальдегидную смолу

первый синтетический реактопласт,
легко формуется, легкий, прочный,
выдерживает нагревание,
обладает хорошими электроизолирующими свойствами,
недорого стоит,



7 декабря 1909 года может быть изготовлен из имеющегося на тот момент
[U.S. Patent 0,942,809](#) сырья

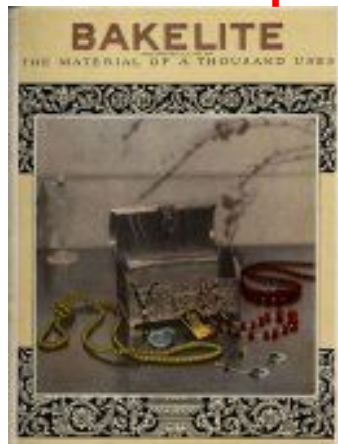
General Bakelite Corp.
1910 год

Бакелит

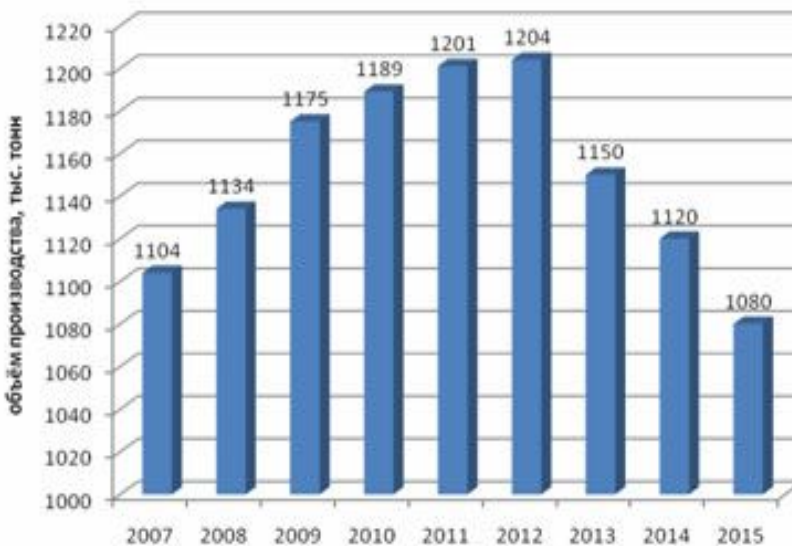
открыл «эру пластмасс»

Материал

тысячи применений



*Прогноз развития рынка ФФС
в Европе 2007-2015 гг.*



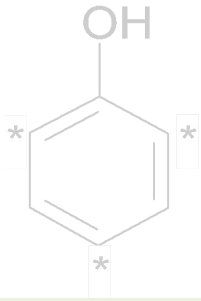
ФЕНОЛО-АЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ПЛАСТМАССЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Интерес и высокое техническое значение определяются:

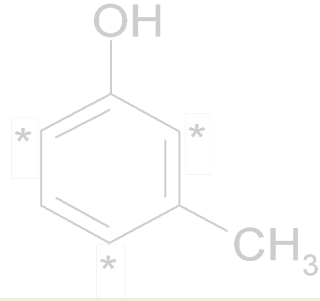
- низкой стоимостью исходного сырья и его доступностью,
- простотой и высокой производительностью технологических процессов получения и переработки феноло-альдегидных олигомеров
- широтой ассортимента и хорошими потребительскими качествами материалов на их основе

МОНОМЕРЫ

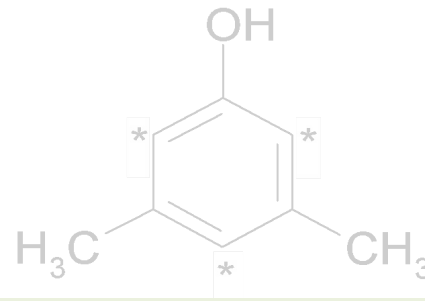
Трифункциональные фенолы



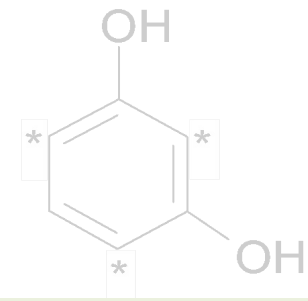
3 фенол



2 м-крезол

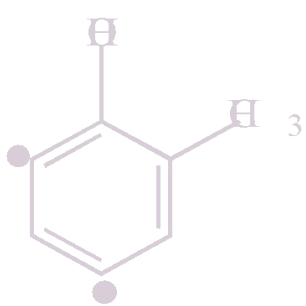


1 3,5-ксиленол

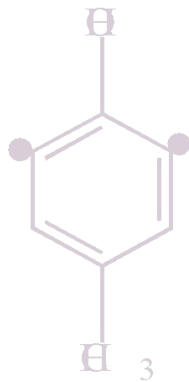


резорцин

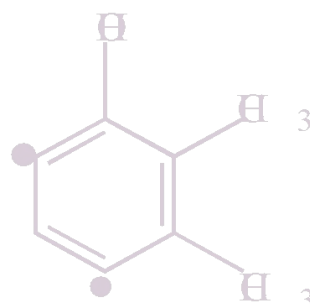
Бифункциональные фенолы



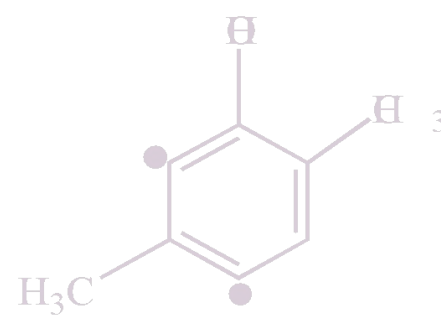
7 о-крезол



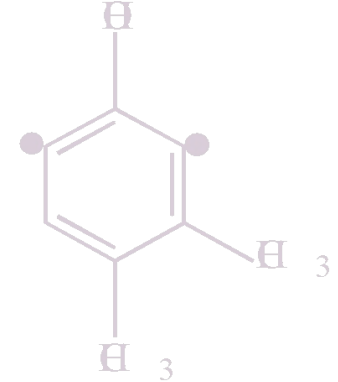
6 п-крезол



2,3-ксиленол



5 2,5-ксиленол



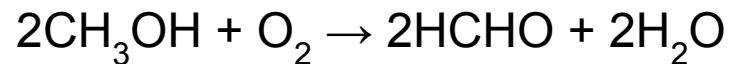
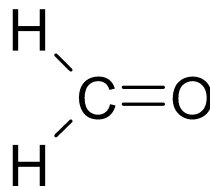
4 3,4-ксиленол

Монофункциональные фенолы

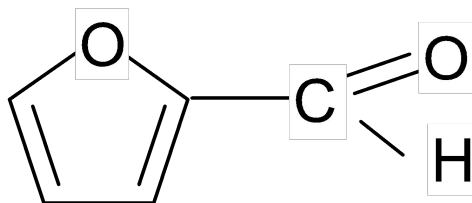
2,6- и 2,4-ксиленолы

МОНОМЕРЫ

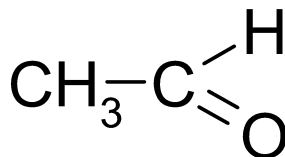
Формальдегид



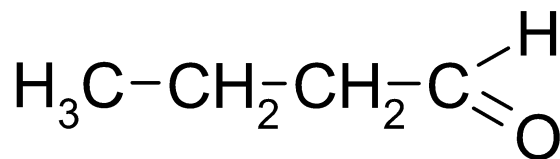
Фурфурол



Уксусный альдегид



Масляный альдегид



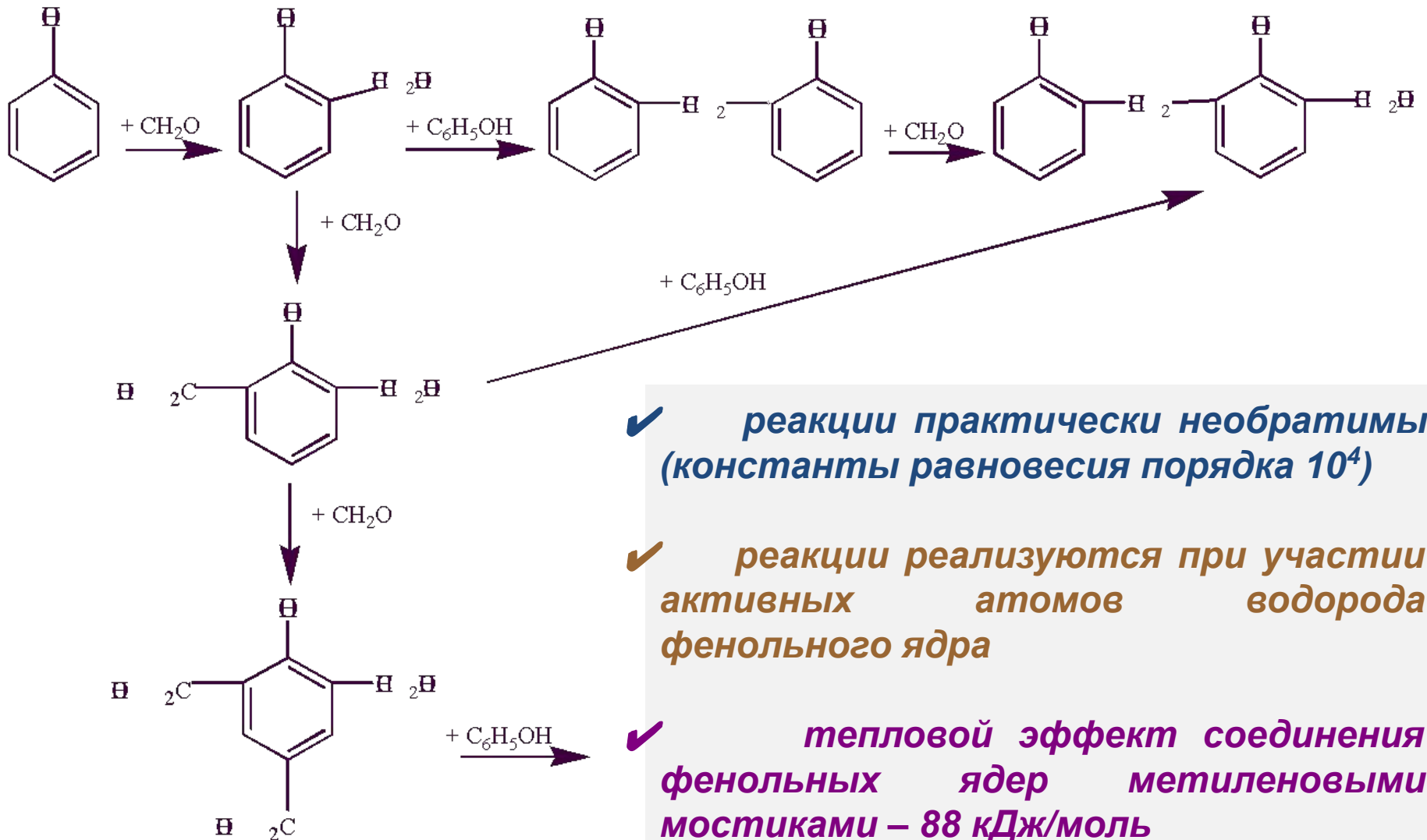
1. **Карбамидоформальдегидный концентрат (КФК)**

Выпускают марки: от **КФК-70** до **КФК-85**

2. **ПАРАФОРМ** - продукт полимеризации формальдегида

ПОЛУЧЕНИЕ

реакции образования феноло-формальдегидных смол:
присоединение
конденсация



✓ **реакции практически необратимы**
(константы равновесия порядка 10^4)

✓ **реакции реализуются при участии**
активных атомов водорода
фенольного ядра

✓ **тепловой эффект соединения**
фенольных ядер метиленовыми
мостиками – 88 кДж/моль

ПОЛУЧЕНИЕ

факторы, определяющие механизм реакций, структуру и свойства

✓ Реакционная способность реагентов (функциональность фенолоформальдегидных олигомеров мономерных молекул)

✓ Молярное соотношение Фенол : Формальдегид

✓ Природа катализатора

основные катализаторы: NaOH , Ba(OH)_2 , NH_4OH , Na_2CO_3

кислотные катализаторы: HCl , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

✓ pH среды

✓ Концентрация катализатора

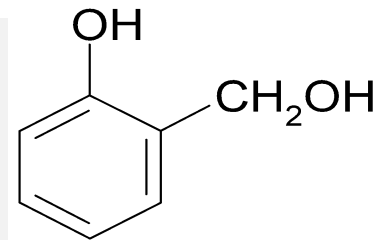
✓ Температура реакции

✓ Продолжительность реакции

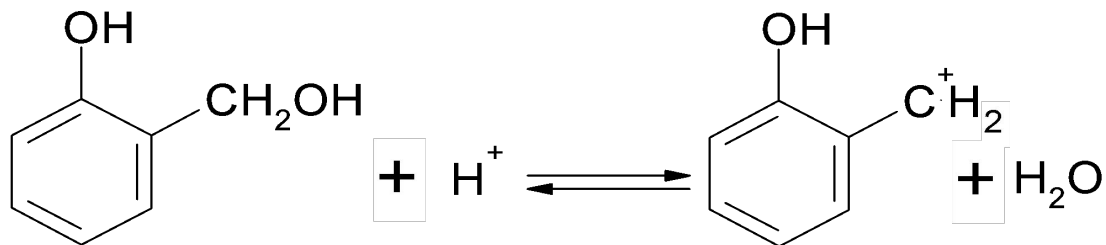
ПОЛУЧЕНИЕ

1. В кислотной среде :

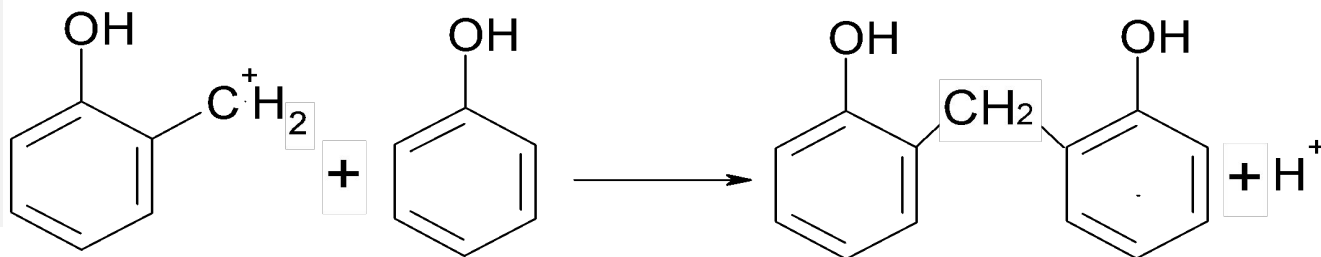
происходит протонизация молекулы формальдегида с образованием нестойкого карбониевого иона, который атакует фенольное кольцо с образованием фенолоспирта (метилольного производного)



2. фенолоспирты превращаются в бензилкарбониевый ион в присутствии H^+

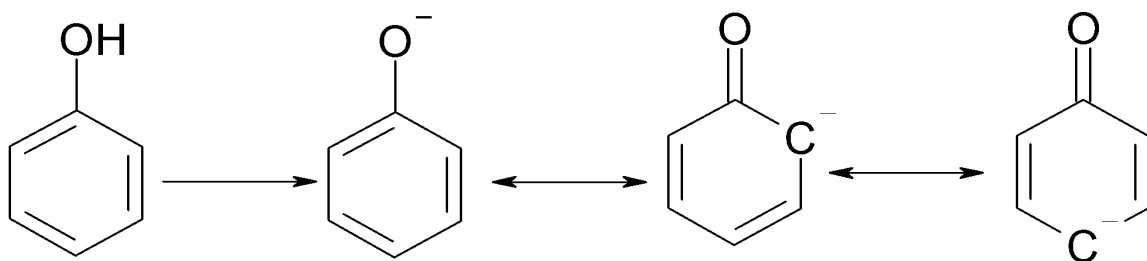


3. этот ион быстро реагирует с другим фенольным кольцом по реакции электрофильного замещения



4. В щелочной среде:

образуются хиноидные структуры (нуклеофилы), которые легко реагируют с формальдегидом (электрофил) с образованием различных по строению анионов, что приводит к получению смеси фенолоспиртов



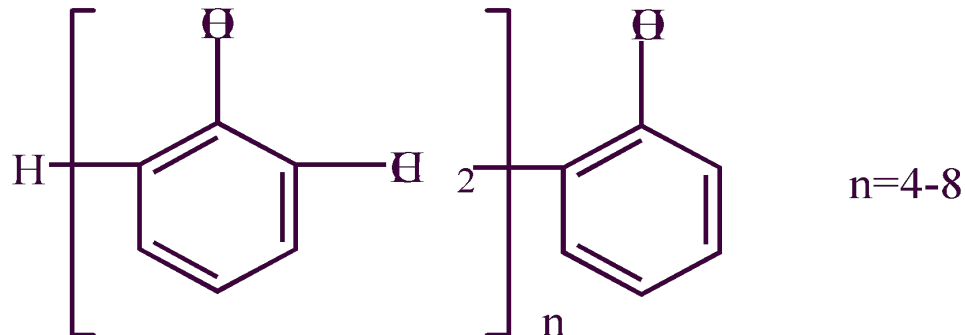
КЛАССИФИКАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Новолак

(новолачные олигомеры)

СКОРОСТЬ

присоединение << конденсация



А) Если взаимодействие фенола с формальдегидом проводить в присутствии кислотных катализаторов при избытке фенола (например, Ф:ФА= 1:0,78÷0,86 моль),

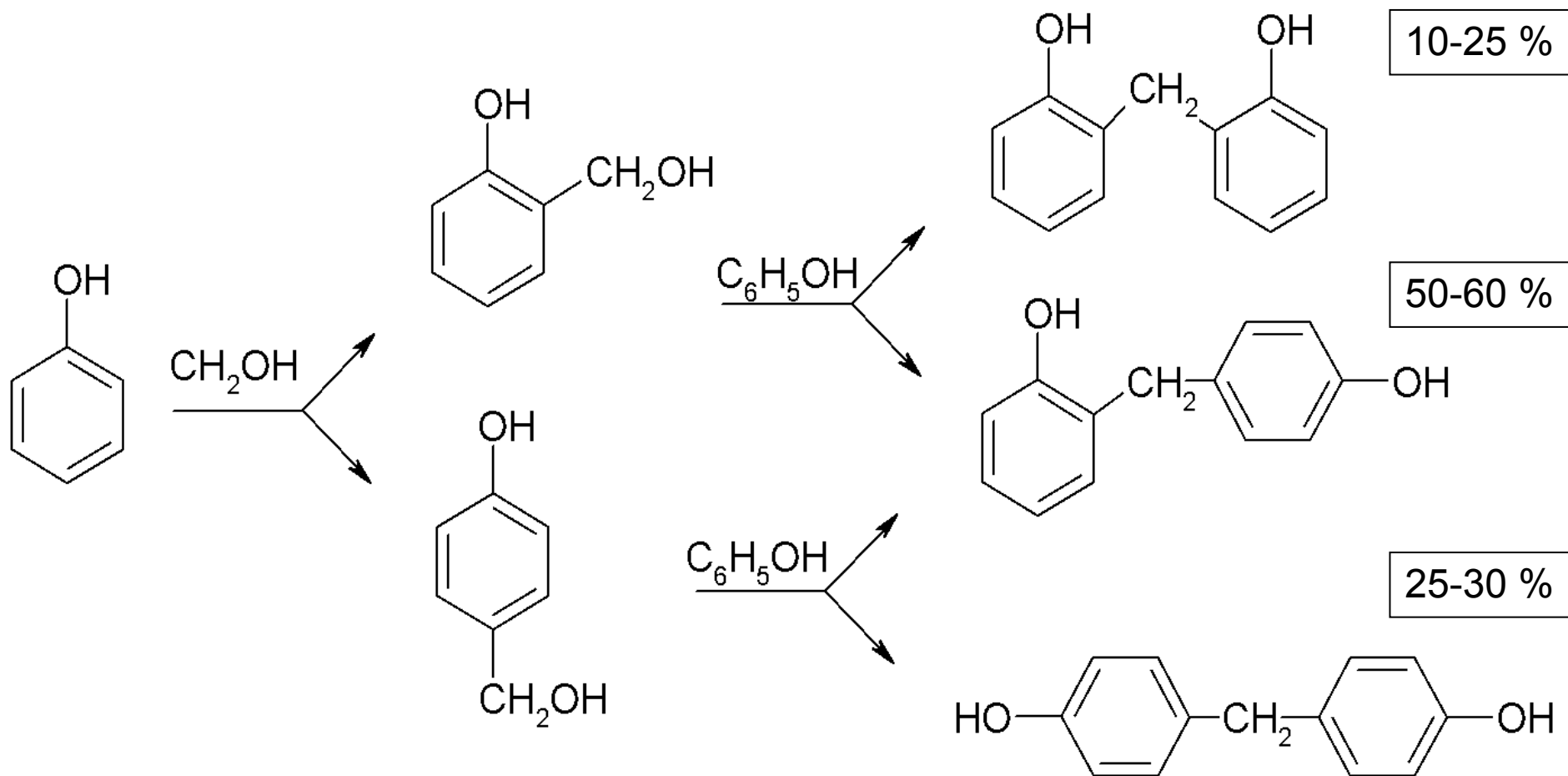
Б) либо при большом избытке формальдегида (Ф:ФА=1:2÷2,5 моль) в присутствии сильных кислот

Катализатор вводят в количестве 0,2-2,0% от массы фенола

T=98-100 °C

Атмосферное давление

Изомерные положения метиленовых мостиков в *Новолаках*



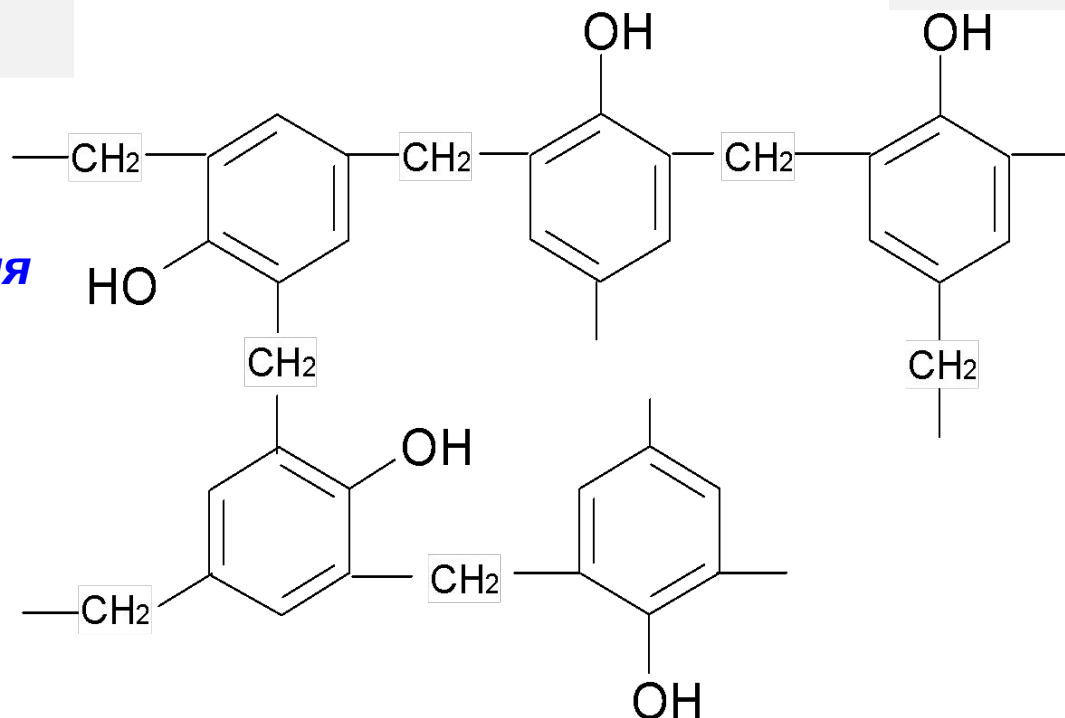
КЛАССИФИКАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

резол

(резольные олигомеры)

СКОРОСТЬ

присоединение >> конденсация



В) при проведении реакции в щелочной среде (где катализаторами являются гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов) при избытке трифункционального фенола

Г) либо в условии небольшого избытка формальдегида (Ф:ФА= 1:1,1÷1,3 моль) в любой среде (как в присутствии H^+ , так и OH^- катализаторов) наряду с метилольными производными фенола, образуются ди- и триметилольные (т.е. смесь спиртов).

КЛАССИФИКАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

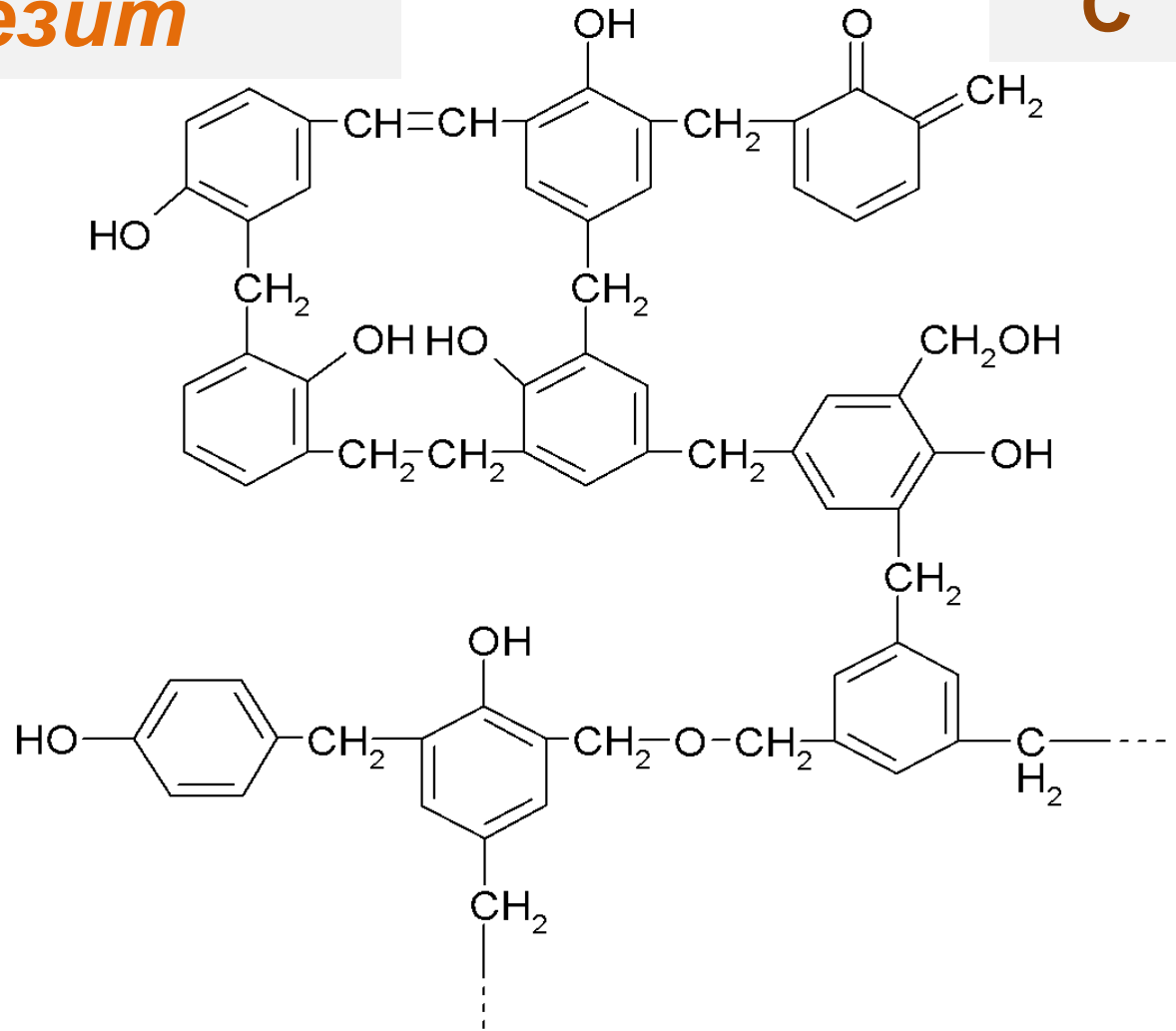
резолы отверждаются образуя:

на начальной стадии - **резитол**

B

на конечной стадии - **резит**

C

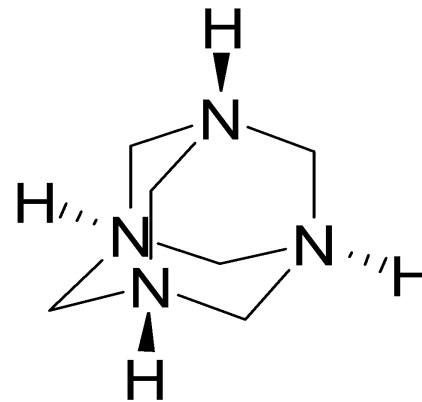


СВОЙСТВА

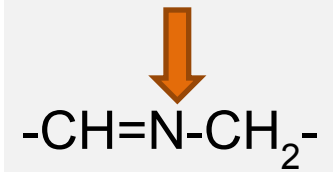
Новолачных олигомеров

- ✓ твердые термопластичные продукты
- ✓ цвет от светло-коричневого до темно-коричневого
- ✓ растворимы: в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, хлороформе
- ✓ нерастворимы: в ароматических углеводородах
- ✓ не отверждаются при длительном хранении и при нагревании до 180 °С
- ✓ имеют более низкую тепло- и хим- стойкость по сравнению с резольными олигомерами

отвержденный новолак



6-14 % мас.
температура



СВОЙСТВА

резольных олигомеров

- ✓ твердые или жидкие терморезистивные продукты
- ✓ цвет зависит от используемого катализатора
- ✓ растворимы: в этиловом спирте, ацетоне, хлороформе
- ✓ нерастворимы: в ароматических углеводородах
- ✓ отверждаются при хранении даже при комнатной температуре
- ✓ содержат большое количество свободного фенола, который снижает их температуру плавления (по сравнению с новолачными олигомерами)

резит

- ✓ неплавкий, не размягчающийся при нагревании продукт
- ✓ нерастворимый и не набухающий в растворителях продукт
- ✓ устойчив до $T=250-280\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ✓ резиты обладают высокой термической стойкостью, могут эксплуатироваться длительное время при температуре ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

ВЫВОД

Резольные и новолачные фенолоформальдегидные смолы в исходном состоянии разнообразны по составу и молекулярному строению, физическим и химическим свойствам.

В отвержденном состоянии резольные и новолачные фенолоформальдегидные смолы обладают близкой молекулярной и надмолекулярной структурой и представляют собой густосетчатые стеклообразные полиметиленфенолы с аморфной микрогетерогенной структурой.



Товарная структура использования фенолоформальдегидных смол в Западной Европе в 2006 году

Промышленные методы получения	Материал	Виды материала		Основные группы выпускаемых (олиго)полимеров и изделий
полимераналогичные превращения	маслорастворимый	олигомер		маслорастворимые олигомеры
совмещение ФФО с другими полимерами сплавлением	совмещенный	полимер		ФФО + полиамид
				ФФО + ПВХ
				ФФО + СКН
				ФФО+поливинилбутираль
				ФФО+эпоксидолигомеры
совместная ПК				феноло-аминоальдегидные
вальцевание, экструзия, прессование, литье	фенопласт	пресс-материал	пресс-порошки	жаростойкие
				электроизоляционные
				высокочастотные
				влагохимстойкие
				ударопрочные
				антегмит
			пресс-материалы с волокнистым наполнителем	волокниты
				асбомассы
				фаолиты
				стекловолокниты
				текстолиты
				гетинакс
		газонаполненный фенопласт	общетехнического назначения	стеклотекстолиты
				асботекстолиты
				древеснослоистые пластики
			пенофенопласты	
			сотифенопласты	

НАПОЛНИТЕЛИ, ПРИМЕНЕНИЕ

