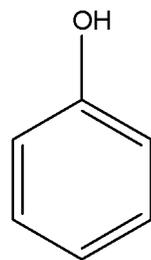
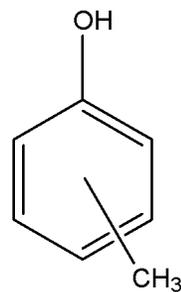


Реакция поликонденсации фенолов с формальдегидами

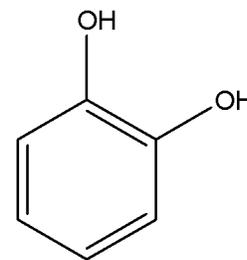
Фенолы – производные аренов, у которых гидроксильная группа связана с sp^2 -гибридным атомом углерода бензольного кольца



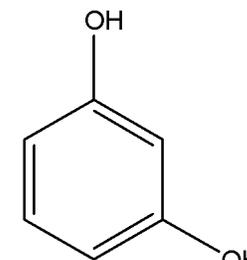
фено
л



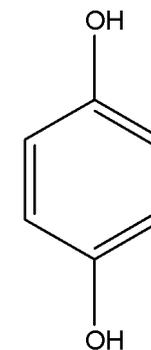
о- м- п-
-
крезолы



пирокатехи
н



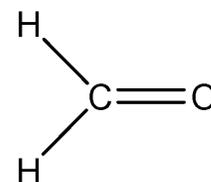
резорци
н



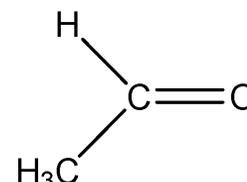
гидрохино
н

Альдегиды и кетоны – это производные углеводородов, которые содержат функциональную группу $\text{C}=\text{O}$, называемую карбонильной или

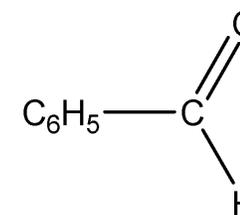
оксогруппой. Если карбонильная группа связана с одним углеводородным заместителем и одним атомом водорода, соединения называют *альдегидами*, а если с двумя углеводородными заместителями – *кетонами*.



Метаналь
(формальдеги
д)

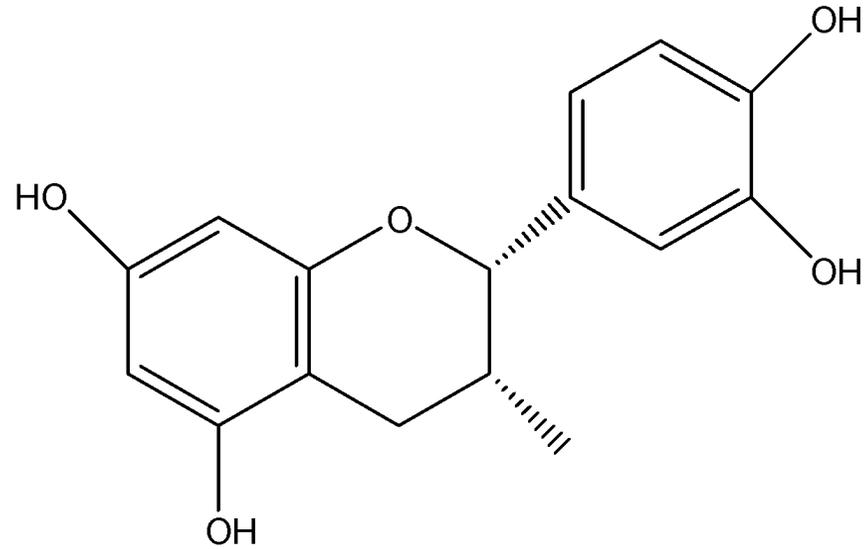


этаналь
(ацетальдеги
д)



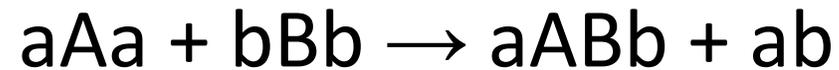
бензальдегид
(бензойный
альдегид)

Танины – это полифенолы естественного происхождения, содержащиеся в растениях, семенах, коре, древесине, листьях и коже плодов. В листьях растений они составляют до 50% сухого вещества.



Реакция поликонденсации

Поликонденсацией называется ступенчатый процесс образования полимеров из двух- или полифункциональных соединений, сопровождающийся в большинстве случаев выделением низкомолекулярного вещества (воды, спиртов, галогенводородов и др.). Необходимым условием поликонденсации является участие в реакции молекул, каждая из которых содержит **две или более функциональные группы**, способные взаимодействовать между собой.



А и В – остатки реагирующих молекул; а и b – функциональные группы; ab – низкомолекулярный продукт

Если мономеры содержат по две функциональные группы, то образуются линейные макромолекулы. Наличие в молекулах исходных мономеров

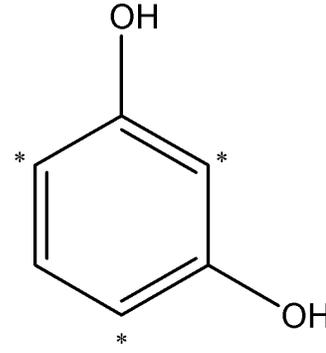
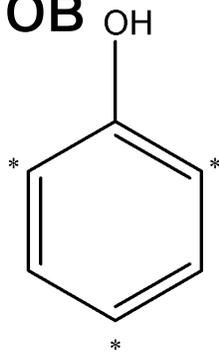
Влияние различных факторов на скорость поликонденсации и молекулярную массу

1. Большое значение имеет соблюдение стехиометрического соотношения между мономерами, что является основной предпосылкой получения полимеров высокой молекулярной массы. Если соотношение мономеров в смеси эквимолекулярно, то есть функциональные группы обоих типов мономеров содержатся в равных количествах, процесс поликонденсации протекает до конца, до полного исчерпания обоих мономеров. Если в реакционной смеси один из мономеров содержится в избытке, процесс поликонденсации протекает до тех пор, пока израсходуется мономер, присутствующий в меньшем количестве. В этом случае в момент окончания реакции в макромолекулах образующегося полимера на обоих концах будут находиться одинаковые функциональные группы компонента, имеющегося в избытке в реакционной среде. Это приведет к остановке процесса поликонденсации и, следовательно, к снижению молекулярной массы полимера. Аналогичный результат наблюдается, если, например, в исходную эквимолекулярную смесь двух бифункциональных соединений ввести монофункциональное. Монофункциональное вещество блокирует функциональные группы другого типа, в результате чего прекращается процесс поликонденсации. Стехиометричность соотношения исходных веществ в течение процесса может нарушаться, если эти вещества обладают различной летучестью, а также если в ходе реакции происходит изменение природы функциональных групп.
2. Повышение температуры (до определенных пределов) ускоряет реакцию поликонденсации, облегчает удаление низкомолекулярного продукта, что при равновесной поликонденсации приводит к смещению равновесия в сторону образования более высокомолекулярных полимеров. В некоторых случаях повышение температуры изменяет ход реакции и характер образующегося продукта.
3. Поликонденсация часто осложняется побочными реакциями циклизации, в которые могут вступать как исходные мономеры, так и полимер.

Особенности взаимодействия фенолов с

альдегидами

Химическое строение исходных
продуктов

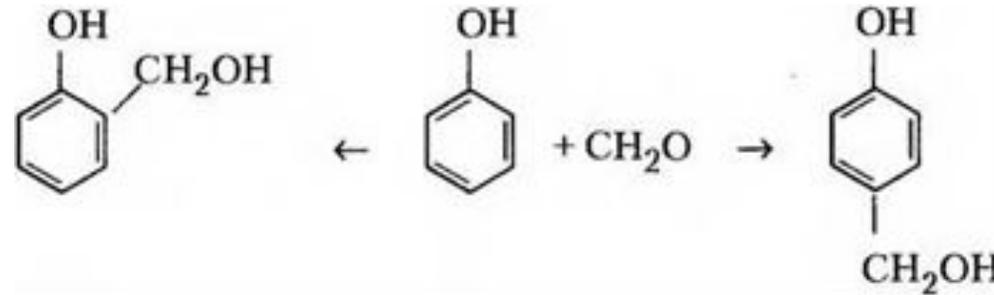


Гидроксильная группа в бензольном ядре фенолов способствует большей подвижности атомов водорода, находящихся в орто- и параположениях к гидроксильной группе. Атомы водорода в метаположении практически не вступают в химические реакции при получении ФФС. Таким образом, благодаря наличию трех подвижных атомов водорода фенолы являются очень реакционно-способными три-функциональными соединениями. По реакционноспособным центрам в молекулах фенолов происходит присоединение альдегидов и образование фенолоформальдегидных смол (олигомеров), способных в определенных условиях либо превращаться в неплавкое и нерастворимое состояние (термореактивные смолы), либо оставаться плавкими и растворимыми (термопластичные смолы). Термореактивные смолы получают на основе трифункциональных фенолов, термопластичные смолы могут быть получены из сырья, содержащего дифункциональные фенолы: о- и п-крезолы; 2,3-, 2,5- и 3,4-ксиленолы.

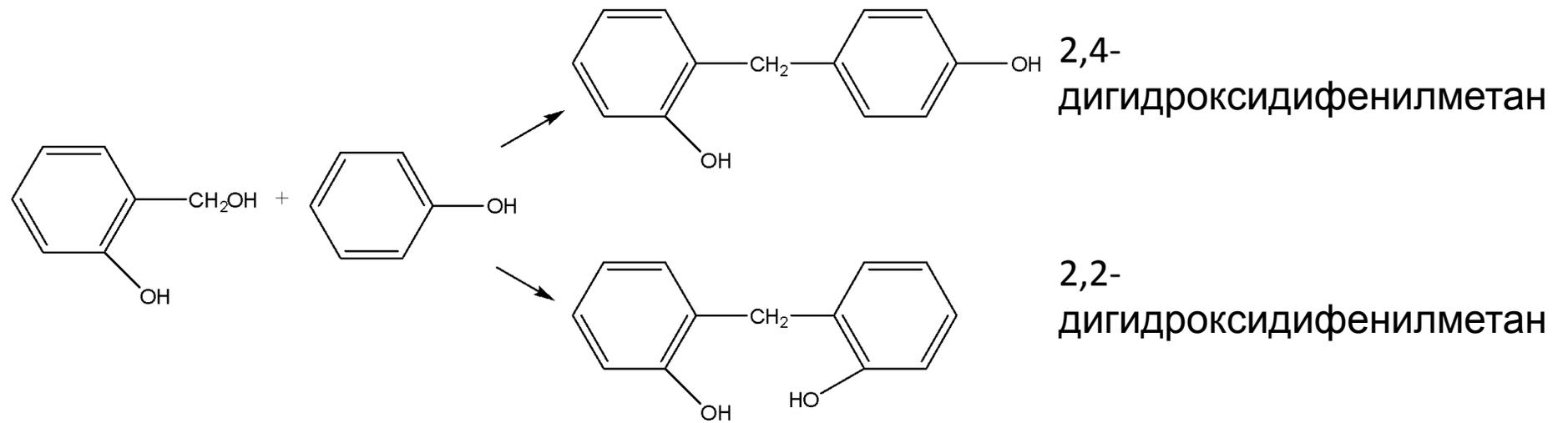
Из альдегидов только формальдегид и фурфурол способны образовывать неплавкие и нерастворимые смолы с трифункциональными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный и т. п.) непригодны для получения термореактивных смол из-за пониженной активности и пространственных затруднений протекания реакции

Мольное соотношение фенол : формальдегид

Этим фактором в первую очередь определяется строение начальных продуктов реакции конденсации. Так, при соотношении **фенол : формальдегид = 1:1** в начале реакции образуются главным образом о- и и-моногидроксибензиловые спирты, преимущественно о-гидроксибензиловый спирт



Моногидроксибензиловые спирты, имеющие одну метилольную группу, способны вступать во взаимодействие между собой и с фенолом. В первом случае образуются термопластичные смолы линейного строения, а во втором — изомерные дигидроксидифенилметаны:



При мольном соотношении **формальдегид : фенол = 2:1** и выше вначале образуются многоатомные метилолфенолы (фенолоспирты), из которых при дальнейшем нагревании получают неплавкие и нерастворимые смолы:



Кислотность среды

Этот фактор оказывает существенное влияние на ход процесса. В **кислой среде** (pH < 7) образующиеся из фенола и формальдегида фенолоспирты неустойчивы и быстро конденсируются друг с другом или с фенолом (особенно при нагревании), образуя термопластичные смолы. В **щелочной среде** (pH > 7) фенолоспирты устойчивы, дальнейшая их конденсация происходит лишь при нагревании или при добавлении кислых катализаторов.

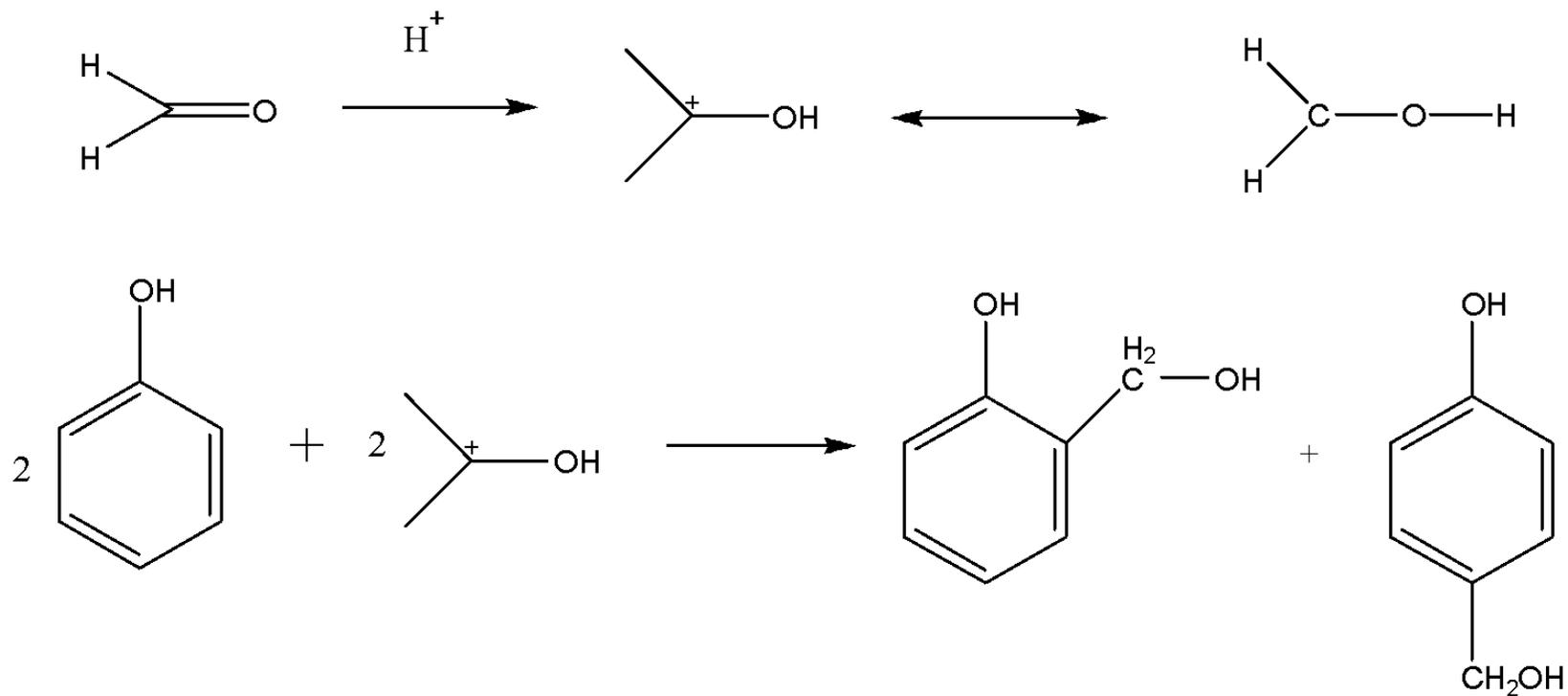
При различных соотношениях фенола и формальдегида в щелочной среде образуются только терморезистивные смолы, причем в случае недостатка альдегида часть фенола остается растворенной в смоле (в виде так называемого «свободного фенола»).

Получение смолы новолачного типа

Получение новолака проводят в кислой среде (pH 1,5 – 1,8) при избытке фенола.

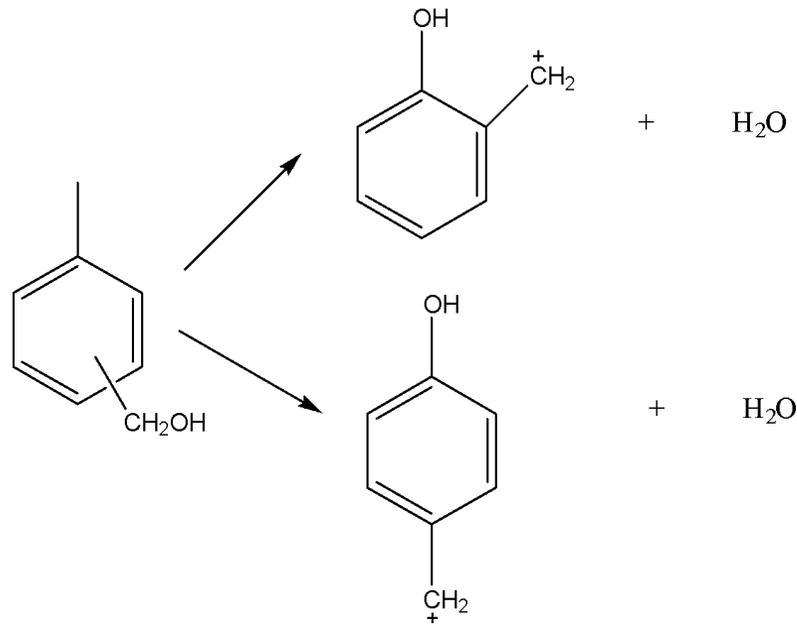
I стадия - инициирование (катионное):

В кислой среде происходит протонизация молекулы формальдегида с образованием нестойкого карбониевого иона. Последний атакует фенольное кольцо, образуя смесь изомерных о- и п-метилолфенолов:

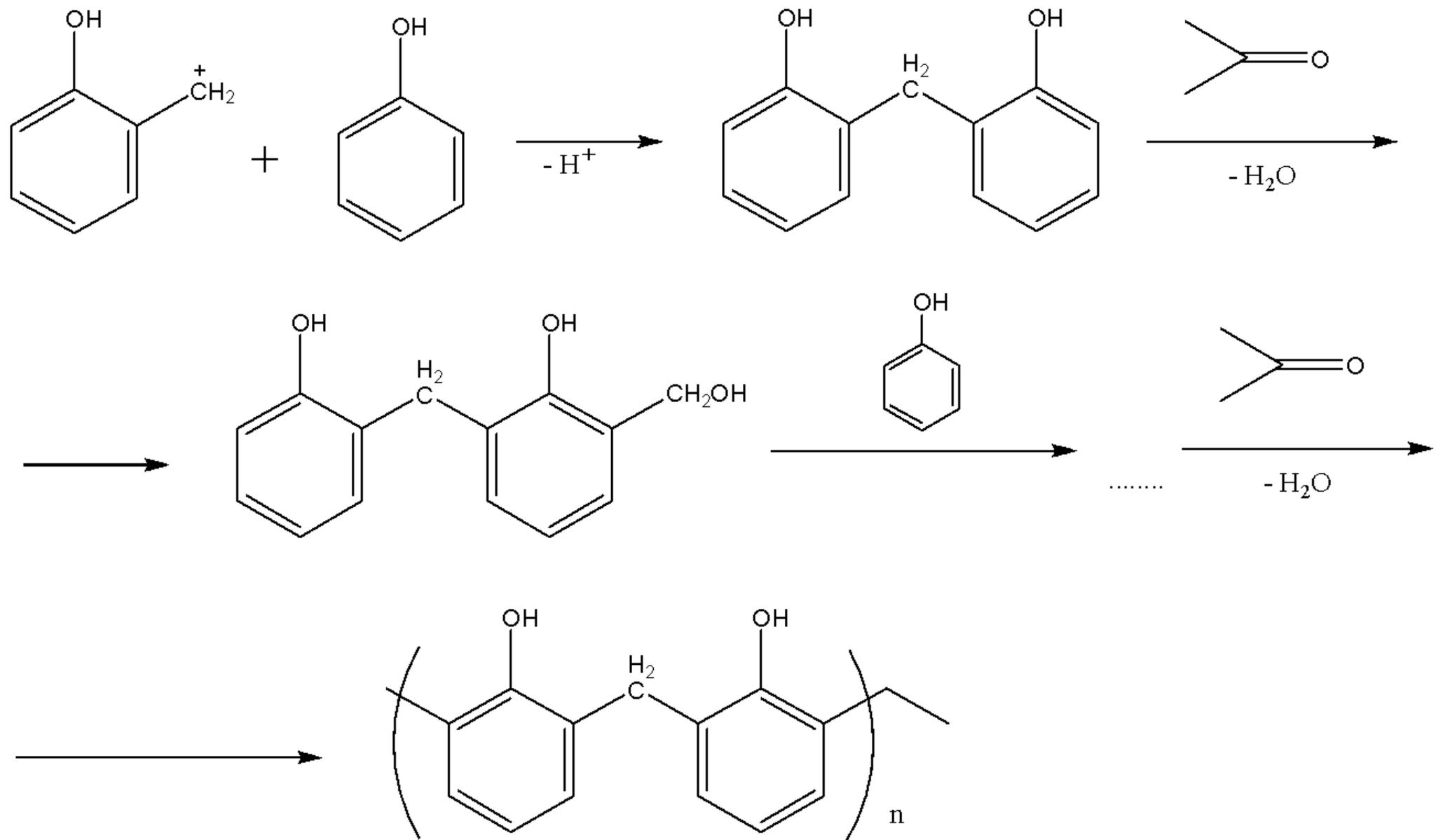


II стадия - рост цепи

Метилфенол не накапливается в реакционной массе, так как в присутствии кислоты превращается в бензилкарбониевый ион, быстро реагирующий с другими фенольными ядрами с образованием смеси изомерных диоксидифенилметанов (ДДМ):



Дальнейший рост макромолекулы происходит в результате последовательного протекания реакций присоединения и замещения (конденсации). Причем, скорость реакций присоединения в 5 – 8 раз ниже, чем скорость замещения. В общем виде процесс получения новолака может быть представлен схемой :

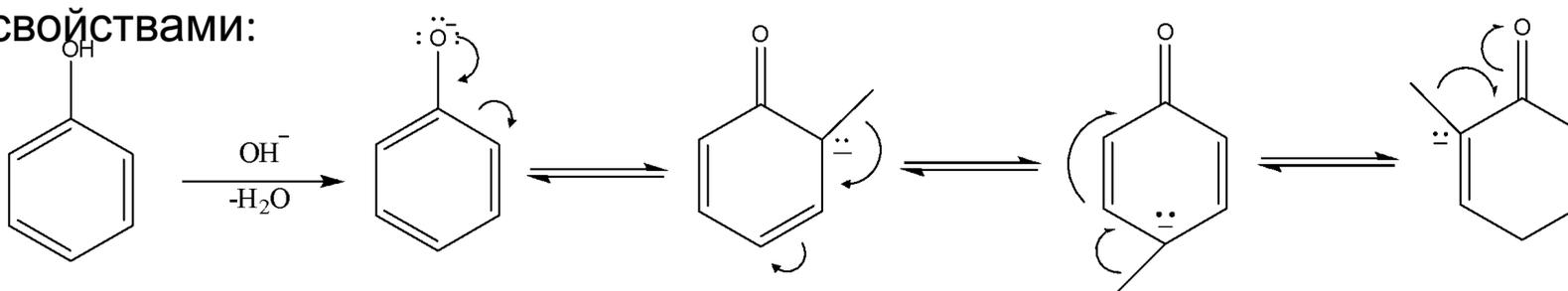


Получение смолы резольного типа

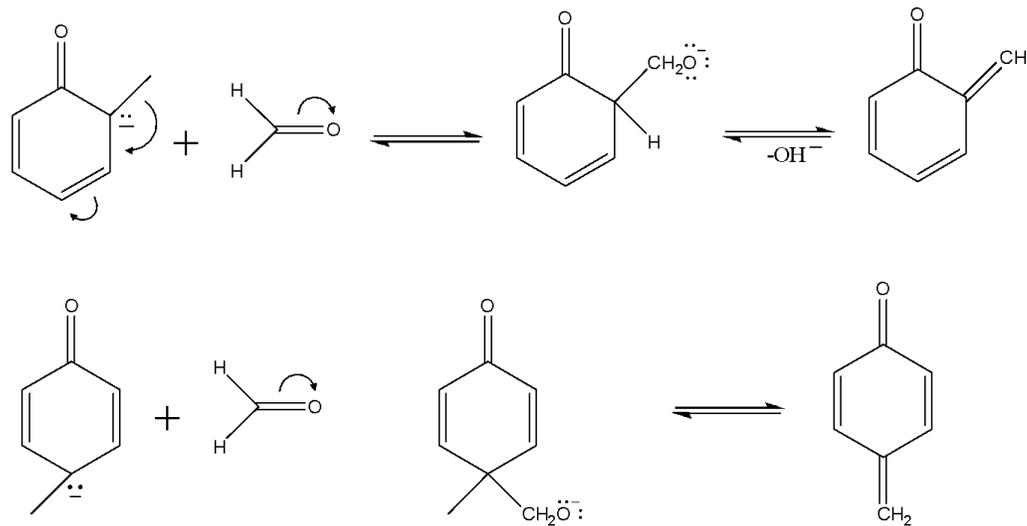
Получение резола проводят в щелочной среде при избытке формальдегида.

I стадия - инициирование (анионное):

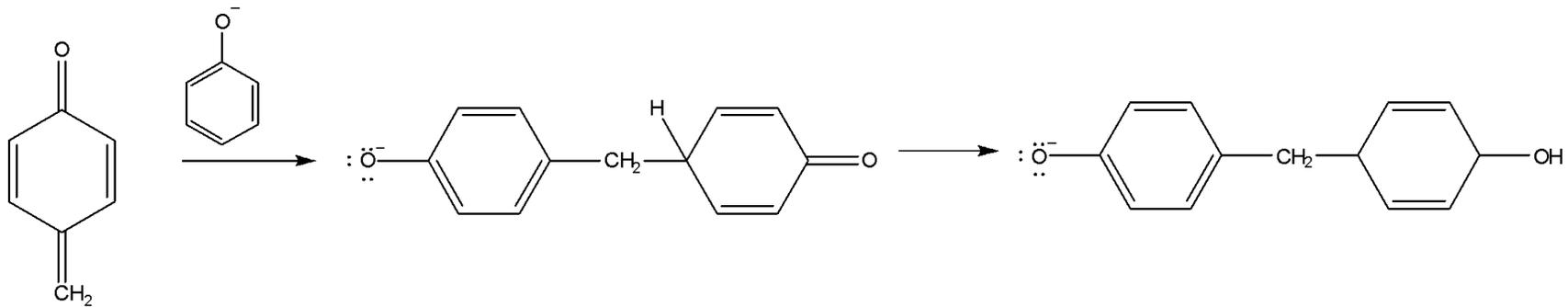
В щелочной среде фенолы образуют феноляты, превращающиеся далее в хиноидные структуры. В присутствии оснований фенол образует в растворе резонансно-стабилизированные фенолят-анионы, обладающие нуклеофильными свойствами:



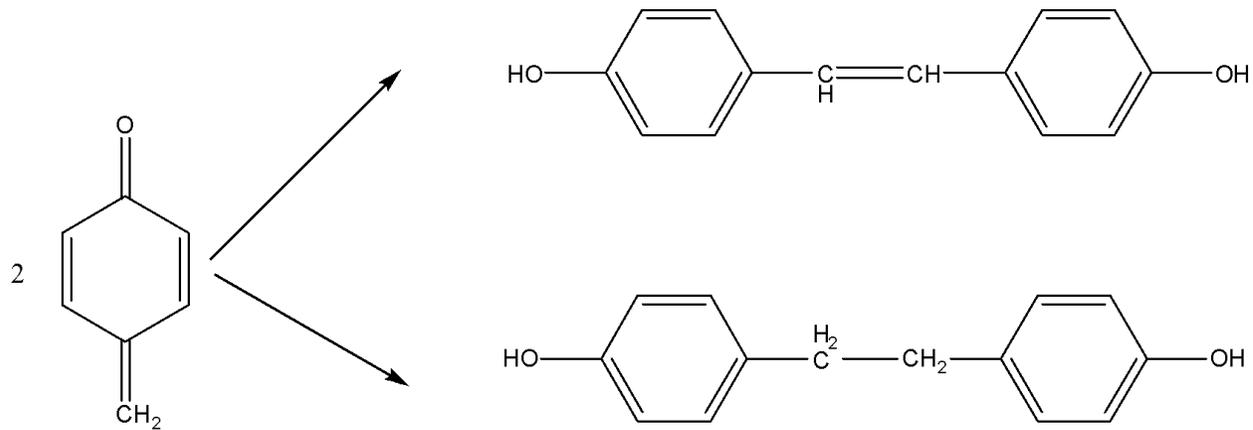
При этом ионный заряд распространяется на всю сопряженную систему фенольного кольца, облегчая замещение в орто- и пара-положения. Подобные анионы легко реагируют с электрофильным формальдегидом с образованием анионов, которые превращаются в о- и п-метилехиноны (хинонметиды):



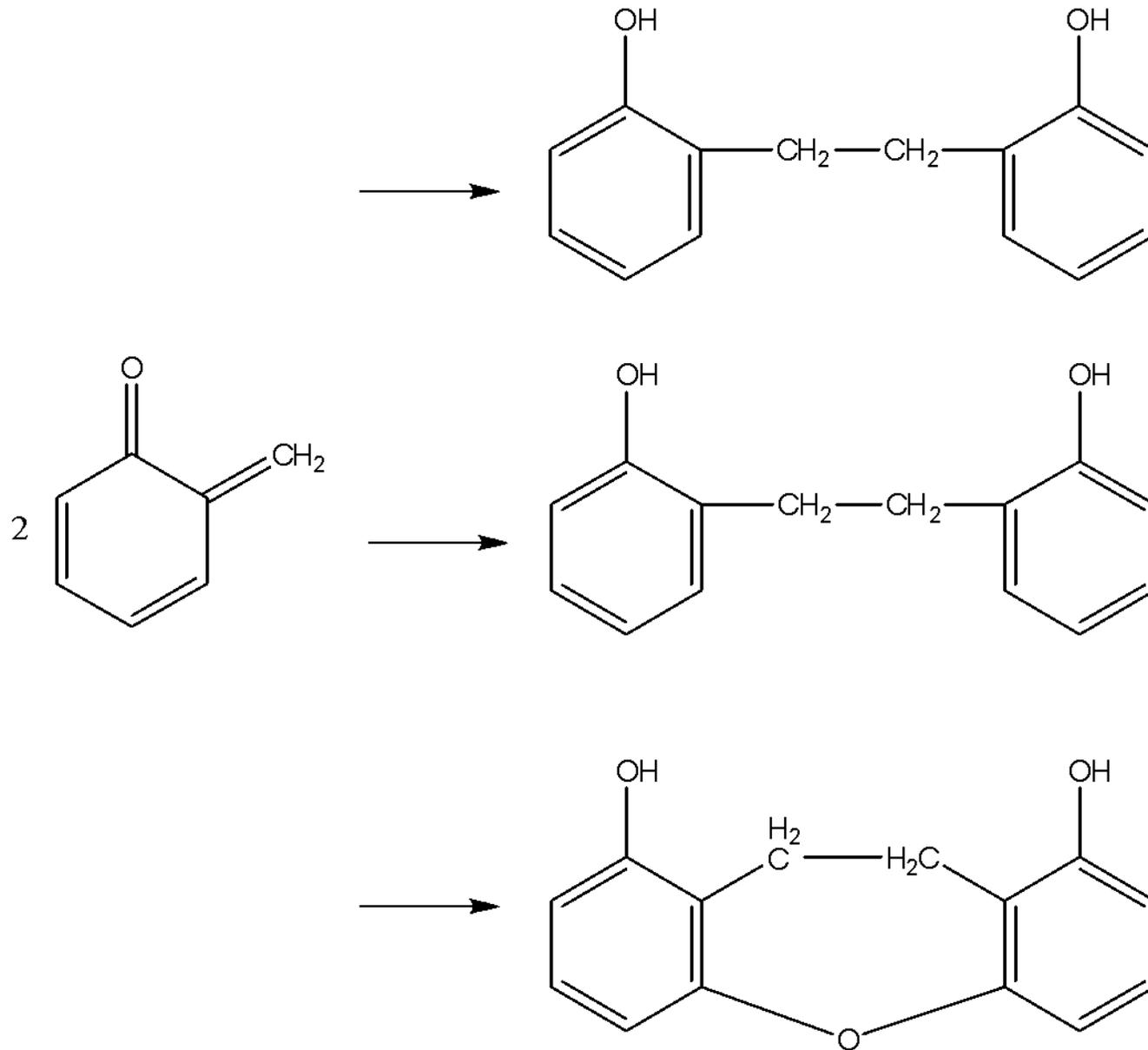
Образующийся *p*-метиленихинон взаимодействует с фенолят-анионом:



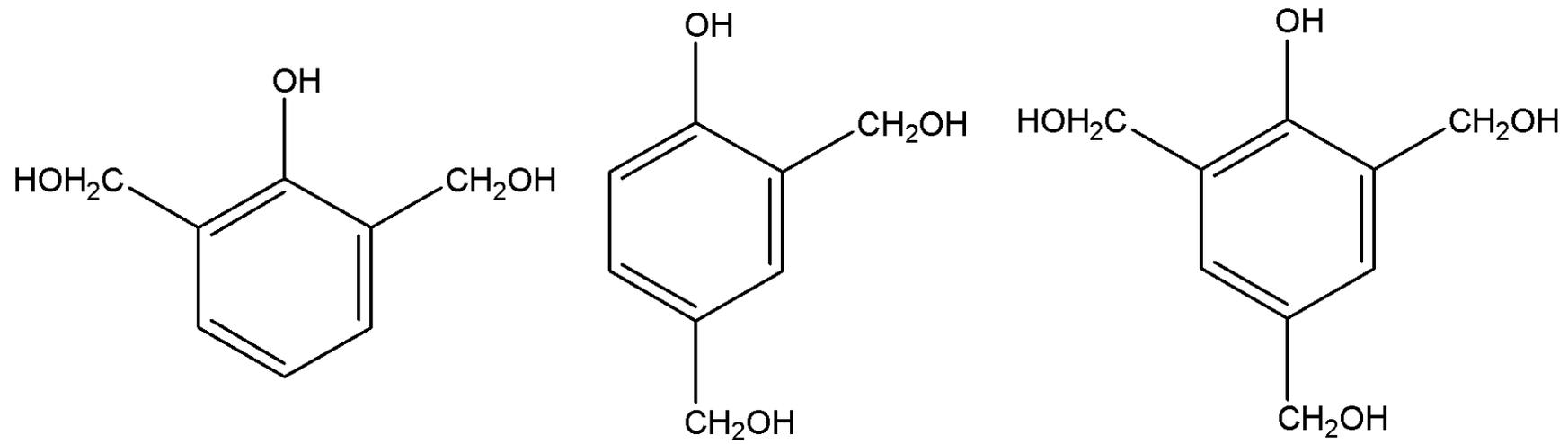
либо может легко димеризоваться с образованием продуктов:



o-Метиленихинон может также димеризоваться с образованием различных мостиков между фенольными ядрами: диметиленовых (1), этиленовых (2) и эпоксидных (3):

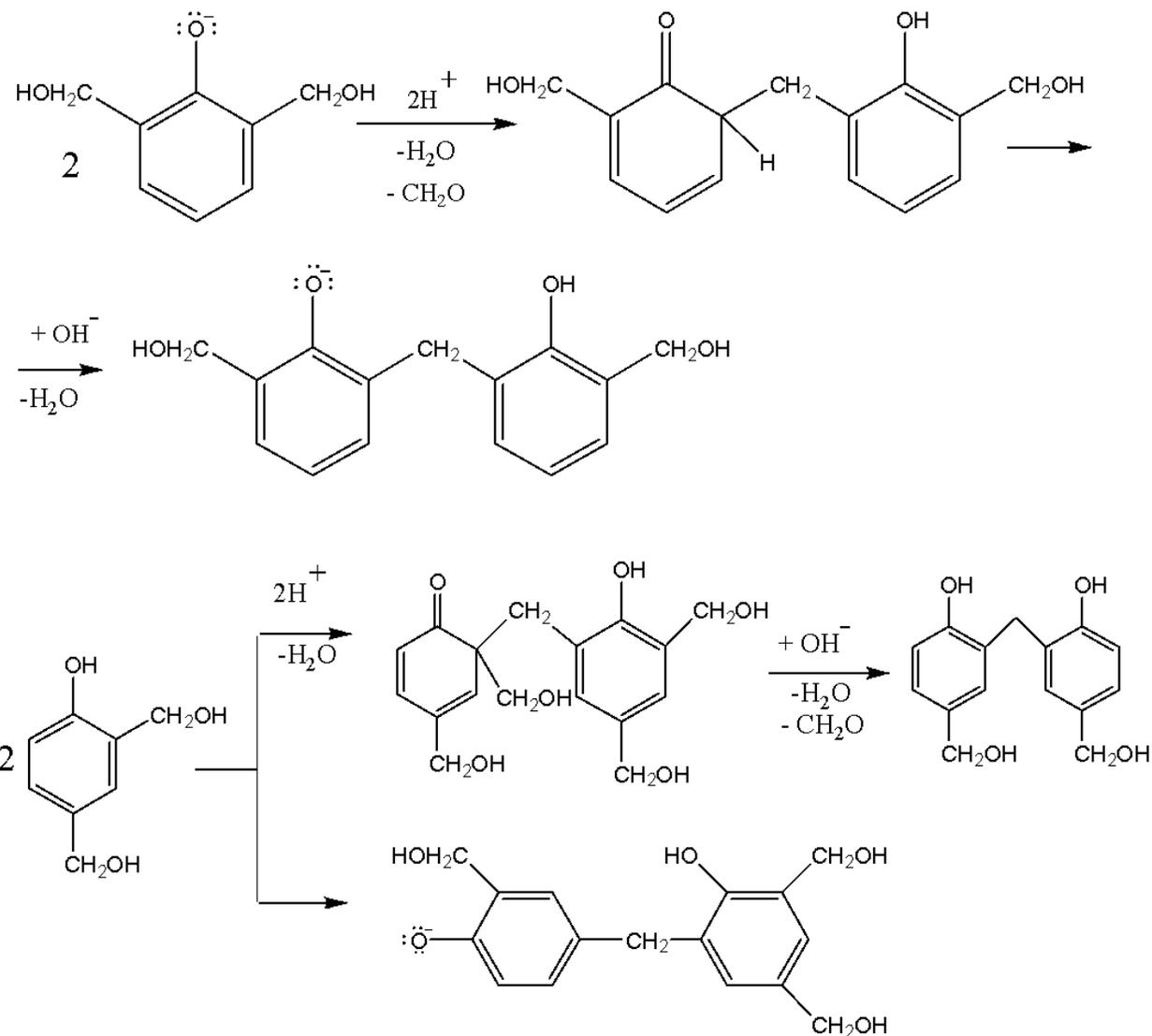


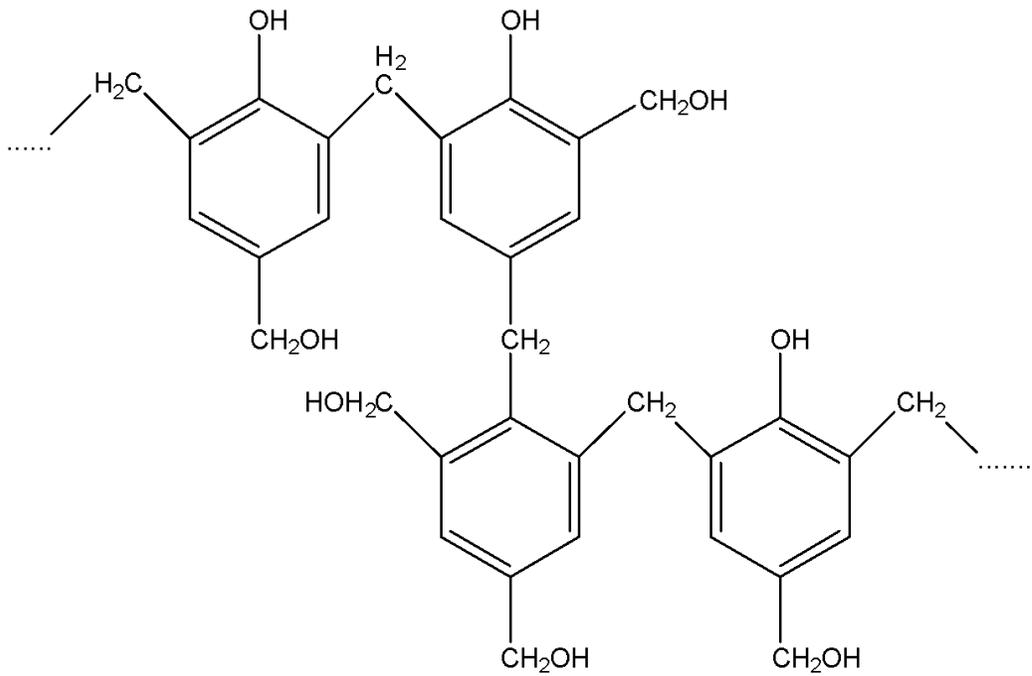
Таким образом, в результате реакции нуклеофильного замещения на 1-ой стадии образуется смесь ди- и тризамещенных фенолоспиртов (метилолфенолов):



II стадия - рост цепи

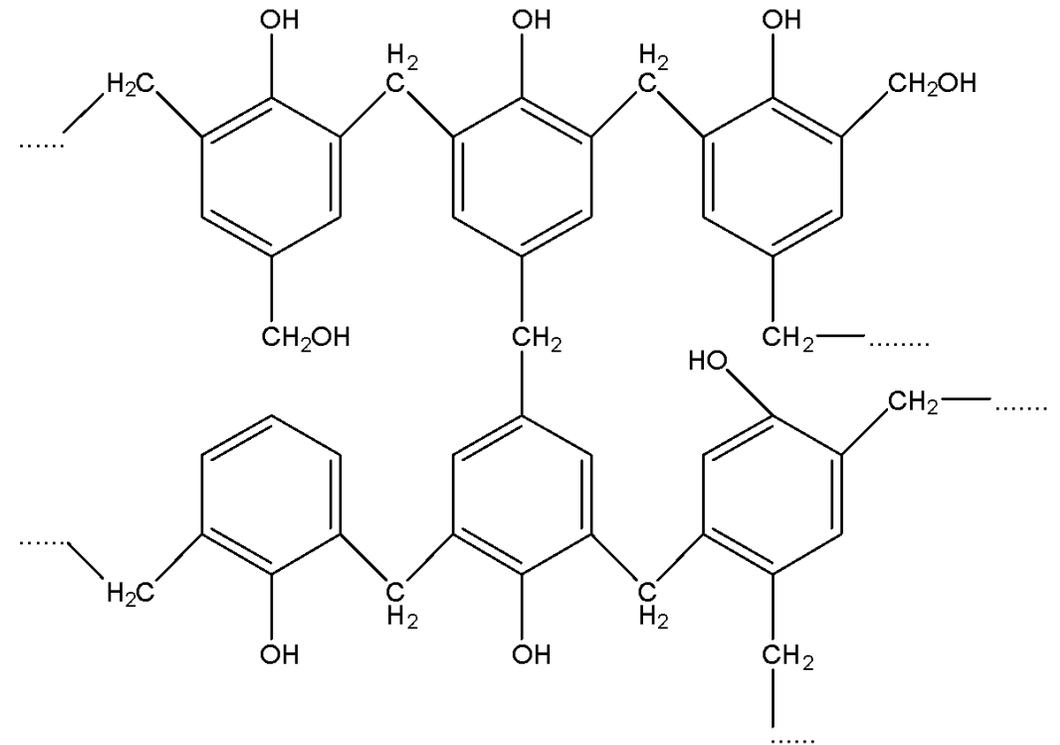
Образовавшиеся фенолоспирты реагируют далее с получением производных дифенилметана преимущественно за счет реакции метилолфенолов между собой, а не метилолфенолов с фенолом:



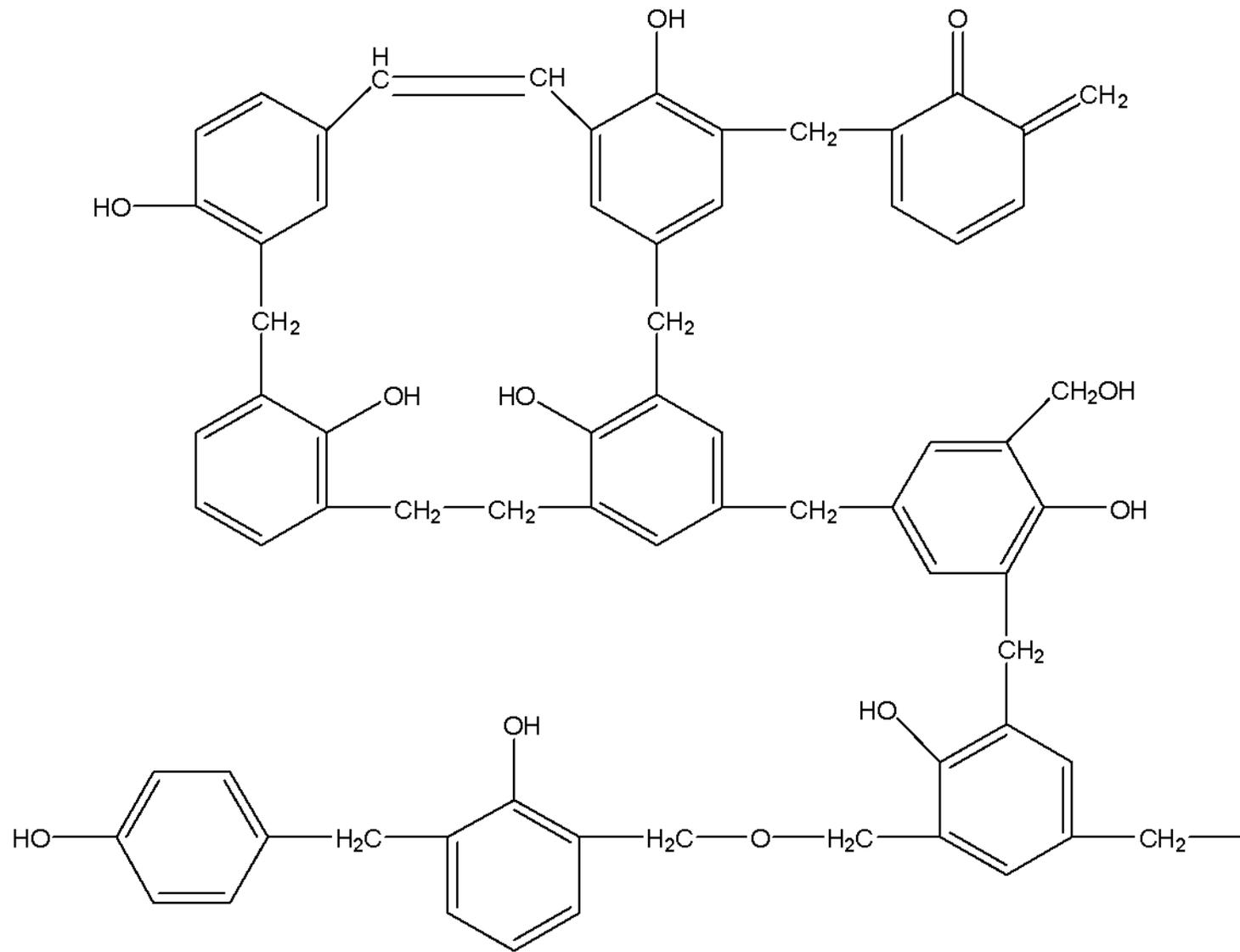


На первой стадии олигомер представляет собой смесь линейных и разветвленных структур, его свойства похожи на новолаки.

На второй стадии образуются резитол который уже имеет редкосетчатую структуру, он еще способен растворяться в спирте и ацетоне, но уже не плавится.

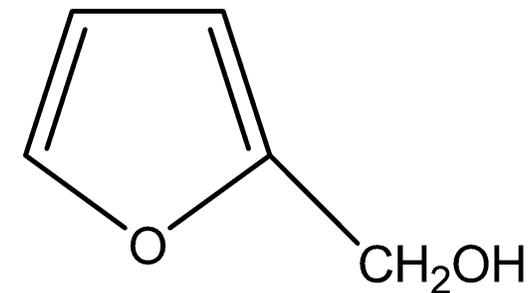


На третьей стадии полученный полимер (резит) имеет сложное пространственное строение, точную структуру невозможно предсказать.

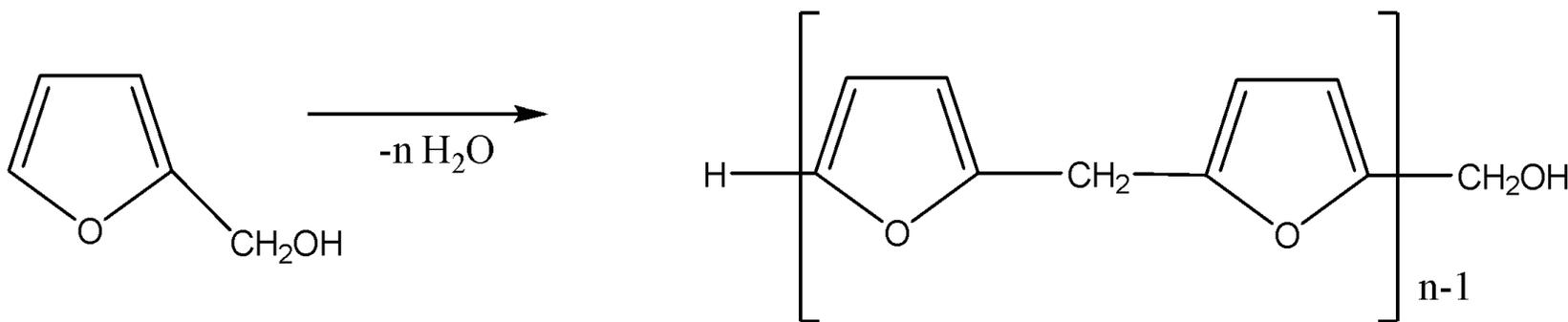


Фурановые смолы

Фурфуроловый спирт — бесцветная жидкость, хорошо растворяется в воде, спиртах и других растворителях:



Фуриловые олигомеры получают поликонденсацией фурфуролового спирта:



Реакция получения олигомеров протекает в присутствии минеральных и сильных органических кислот, кислых солей и галогенидов металлов. Они представляют собой вязкие жидкости от янтарного до темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, бензоле. Вязкость их возрастает по мере протекания реакции, но она не изменяется при pH 5-8. Отверждение олигомеров связывают с частичным раскрытием двойных связей фурановых циклов. Охлажденная смола непрозрачна и имеет темно-коричневый цвет. Она отверждается при 120-140 °С в присутствии сильных органических кислот (малеиновой, фумаровой, щавелевой и др.) и при 20-25 °С в присутствии сульфокислот, хлористоводородной соли анилина и других катализаторов.